

# UTJECAJ EKSTRAKTA SLATKOG PELINA (*Artemisia annua* L.) NA FORMIRANJE OKSIDNOG FILMA LEGURA U UMJETNOJ MORSKOJ VODI U PRISUTNOSTI BAKTERIJE *Pseudomonas aeruginosa*

---

Zlatic, Gloria

Doctoral thesis / Disertacija

2024

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:758587>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-20**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Gloria Zlatić

**UTJECAJ EKSTRAKTA  
SLATKOG PELINA (*Artemisia annua* L.)  
NA FORMIRANJE OKSIDNOG FILMA  
LEGURA U UMJETNOJ MORSKOJ VODI U  
PRISUTNOSTI BAKTERIJE  
*Pseudomonas aeruginosa***

DOKTORSKI RAD

Split, 2024.

SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Gloria Zlatić

**UTJECAJ EKSTRAKTA  
SLATKOG PELINA (*Artemisia annua* L.)  
NA FORMIRANJE OKSIDNOG FILMA  
LEGURA U UMJETNOJ MORSKOJ VODI U  
PRISUTNOSTI BAKTERIJE  
*Pseudomonas aeruginosa***

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Ivana Martinović

Komentor: prof. dr. sc. Vesna Sokol

Split, 2024.

UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

Gloria Zlatić

**THE INFLUENCE OF  
SWEET WORMWOOD EXTRACT (*Artemisia  
annua* L.) ON THE FORMATION OF AN  
OXIDE FILM OF ALLOYS IN ARTIFICIAL  
SEAWATER IN THE PRESENCE OF THE  
BACTERIUM *Pseudomonas aeruginosa***

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

prof. Ivana Martinović, PhD

prof. Vesna Sokol, PhD

Split, 2024.



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Pristupnica Gloria Zlatić predala je dana 28. ožujka 2024. godine doktorski rad izrađen pod mentorstvom prof. dr. sc. Ivane Martinović sa Sveučilišta u Mostaru i komentorstvom prof. dr. sc. Vesne Sokol s Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu.

Povjerenstvo za ocjenu doktorskog rada u sastavu:

1. izv. prof. dr. sc. Ante Prkić, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu
2. izv. prof. dr. sc. Boris-Marko Kukovec, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu
3. prof. dr. sc. Zora Pilić, Fakultet prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanosti, Sveučilište u Mostaru

Zamjenski član: izv. prof. dr. sc. Mila Radan, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, povoljno je ocijenilo doktorski rad, a Fakultetsko vijeće Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu na 14. sjednici održanoj dana 19. lipnja 2024. prihvatilo ocjenu i odobrilo obranu pred povjerenstvom u sastavu:

1. izv. prof. dr. sc. Ante Prkić, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu
2. izv. prof. dr. sc. Boris-Marko Kukovec, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu
3. prof. dr. sc. Zora Pilić, Fakultet prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanosti, Sveučilište u Mostaru

Zamjenski član: izv. prof. dr. sc. Mila Radan, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu.

Obrana doktorskog rada održana je dana \_\_\_\_\_.

Dekan:

prof. dr. sc. Matko Erceg

UDK 620.193(043.3)

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Institucija: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet

Mentor/komentor rada: prof. dr. sc. Ivana Martinović i prof. dr. sc. Vesna Sokol

Broj stranica: 194

Broj slika: 95

Broj tablica: 44

Broj literaturnih referenci: 170

Datum obrane:

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Ante Prkić, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu
2. izv. prof. dr. sc. Boris-Marko Kukovec, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu
3. prof. dr. sc. Zora Pilić, Fakultet prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanosti, Sveučilište u Mostaru

Zamjenski član: izv. prof. dr. sc. Mila Radan, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu

Rad je pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35; Sveučilišnoj knjižnici u Splitu, Ruđera Boškovića 31; Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Ulica Hrvatske bratske zajednice 4.

Tema rada prihvaćena je na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta  
Sveučilišta u Splitu održanoj dana 8. veljače 2022. godine.

*Zahvaljujem svojim mentoricama, prof. dr. sc. Ivani Martinović i prof. dr. sc. Vesni Sokol na nesebičnoj pomoći i stručnom vodstvu kroz sve aspekte mog doktorskog studija.*

*Veliku zahvalnost na prilici i profesionalnom usmjeravanju dugujem i prof. dr. sc. Zori Pilić.*

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Daliboru Stankoviću, prof. dr. sc. Janezu Kovaču i prof. dr. sc. Sanjinu Gutiću na prenesenom znanju i pomoći pri izvođenju površinskih analiza.*

*Zahvaljujem svim djelatnicima Federalnog agromediteranskog zavoda u Mostaru i Zavoda za hranu i veterinarstvo Hercegbosanske županije koji su doprinijeli realizaciji mikrobioloških istraživanja.*

*Također zahvaljujem svim kolegicama i kolegama sa Sveučilišta u Mostaru i Sveučilišta u Splitu koji su mi na bilo koji način olakšali i uljepšali ovaj period.*

*Konačno najvažnijim ljudima, mojoj cijeloj obitelji. Hvala vam što ste uvijek uz mene.*

## Sažetak

Različitim elektrokemijskim, spektroskopskim i površinskim tehnikama istražen je utjecaj vodenog ekstrakta slatkog pelina, *Artemisia annua* L. (AAE) na stvaranje oksidnog filma tri vrste čelika (A36, 304 i 316L) i aluminijske legure (5083) u umjetnoj morskoj vodi (ASW) u prisutnosti bakterije *Pseudomonas aeruginosa*. Provedena istraživanja usmjerena su na studij strukturnih svojstava međufaznih granica, električnih i dielektričnih svojstava površinskih filmova, te elektrokemijskih reakcija na međufaznoj granici elektroda/ASW pri čemu su korištene elektrokemijske tehnike elektrokemijske impedancijske spektroskopije, potenciodinamičke polarizacije i cikličke voltametrije. Morfologija površine istraživanih materijala ispitana je beskontaktnom optičkom profilometrijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), a kemijska analiza je provedena energijski razlučujućom rendgenskom spektrometrijom (EDS), fotoelektronskom spektroskopijom X-zrakama (XPS) i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom uz prigušenu totalnu refleksiju (ATR-FTIR). Stabilnost oksidnog filma dodatno je istražena optičkom emisijskom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES). AAE je karakteriziran pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) i ATR-FTIR spektroskopije. Kombinacijom elektrokemijskih i površinskih metoda uspoređena su elektrokemijska svojstva površinskih filmova s njihovim strukturnim karakteristikama, na osnovu čega je predložen mehanizam nastanka oksidnog filma na površini ispitivanih elektroda u prisutnosti bakterije, te mehanizam inhibitornog djelovanja AAE prema mikrobiološki izazvanoj koroziji. Oksidni film formiran u prisutnosti AAE pokazuje poboljšana zaštitna svojstva te inhibira Faradayske procese oksidacije elektrode i prijenosa naboja između elektrode i ASW uzrokovanih djelovanjem biofilma i klorida na površinski film. Navedeno je pripisano stvaranju tanjeg oksidnog filma, boljih dielektričnih svojstava te adsorpciji fenolnih kiselina, koje su za metalne ione vezane elektrostatskim interakcijama ( $\Delta G \approx -16,30 \pm 0,80 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) i inhibiraju mikrobiološku aktivnost.

**Ključne riječi:** Morski okoliš, mikrobiološki izazvana korozija, korozija, čelik A36, čelik 304, čelik 316L, Aluminij 5083, Freundlichova adsorpcijska izoterma, Gibbsova energija, zeleni inhibitori korozije

## Abstract

Various electrochemical, spectroscopic, and surface techniques were utilized to examine the influence of the aqueous extract of sweet wormwood, *Artemisia annua* L. (AAE) on the formation of an oxide film of three types of steel (A36, 304 and 316L) and aluminum alloy (5083) in artificial seawater (ASW) in the presence of bacterium *Pseudomonas aeruginosa*. The research is focused on studying the structural properties of interface boundaries, electrical and dielectric properties of surface films, and electrochemical reactions at the electrodes/ASW interface boundary using electrochemical techniques of electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization, and cyclic voltammetry. The surface morphology of the investigated materials was examined by non-contact optical profilometry and scanning electron microscopy (SEM), while chemical analysis was performed using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR- FTIR). The stability of the oxide film was further investigated by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). AAE was characterized using high-performance liquid chromatography (HPLC) and ATR-FTIR spectroscopy. The combination of electrochemical and surface techniques enabled the comparison of the electrochemical properties of the surface films with their structural characteristics. Based on experimental evidence the mechanism of the formation of the oxide film on alloys in the presence of bacteria was proposed, along with the mechanism of the inhibitory effect of AAE on microbiological corrosion. The oxide film formed in the presence of AAE showed improved protective properties and inhibited the Faraday processes of electrode oxidation and charge transfer between the electrode and ASW caused by the action of biofilm and chlorides on the surface film. This was attributed to the formation of a thinner oxide film, with better dielectric properties and the adsorption of phenolic acids on the charged metal surfaces through electrostatic interactions ( $\Delta G \approx -16.30 \pm 0.80$  kJ mol<sup>-1</sup>) that prevented microbiological activity.

**Key words:** Marine Environment, Microbiologically Influenced Corrosion, Corrosion, Steel A36, Steel 304, Steel 316L, Aluminum 5083, Freundlich adsorption isotherm, Gibbs free energy, green corrosion inhibitors

# Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	4
2. 1. Korozija metala .....	5
2.2. Željezo.....	8
2.3. Čelik .....	11
2.4. Aluminij .....	14
2.5. Morski okoliš.....	19
2. 5. 1. Salinitet.....	20
2. 5. 2. Glavni elementi u moru .....	21
2. 5. 3. Minorni elementi u moru.....	22
2. 5. 4. Otopljeni plinovi u moru .....	24
2. 5. 5. Karbonatni sustav .....	24
2.6. Mikrobiološki izazvana korozija .....	27
2. 6. 1. <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....	29
2. 7. Zaštita metala od korozije .....	31
2.7.1. Inhibitori korozije.....	32
2.7.2. <i>Artemisia annua</i> L.....	34
2. 8. Pregled literature .....	36
3. MATERIJALI I METODE .....	39
3. 1. Aparatura.....	40
3. 2. Sastav osnovnog elektrolita i bujona.....	41
3. 3. Kultivacija bakterija i metabolička aktivnost <i>P. aeruginosa</i> .....	41
3. 4. Priprava ekstrakta <i>A. annua</i> (AAE).....	42
3. 4. 1. Antibakterijska aktivnost AAE .....	43
3. 4. 2. Analiza glavnih komponenti AAE .....	43
3. 5. Elektrokemijska ćelija .....	44
3. 5. 1. Radna elektroda.....	45
3. 5. 2. Referentna elektroda.....	46
3. 5. 3. Protuelektroda .....	46
3. 6. Elektrokemijska mjerenja.....	46
3. 6. 1. Utjecaj <i>A. annua</i> na elektrokemijsko ponašanje radnih elektroda u prisutnosti bakterije <i>P. aeruginosa</i> .....	46
3. 6. 2. Utjecaj <i>A. annua</i> na elektrokemijsko ponašanje radnih elektroda bez prisutnosti bakterije <i>P. aeruginosa</i> .....	48
3. 6. 3. Djelotvornost inhibitora <i>A. annua</i> .....	49

3. 6. 4. Mehanizam adsorpcije <i>A. annua</i> .....	50
3. 7. Analiza površine i karakterizacija oksidnog filma .....	51
3. 7. 1. Beskontaktna optička profilometrija .....	51
3. 7. 2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) s energetski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS) .....	51
3. 7. 3. Fotoelektronska spektroskopija X-zrakama (XPS) .....	52
3. 7. 4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) .....	52
3. 7. 5. Optička emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) .....	53
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	54
4. 1. <i>Artemisia annua</i> L. ....	55
4. 1. 1. Antibakterijska aktivnost biljnog ekstrakta .....	55
4. 1. 2. Kemijski profil biljnog ekstrakta .....	55
4. 2. Čelik A36 .....	58
4. 2. 1. Metabolička aktivnost bakterije <i>P. aeruginosa</i> .....	58
4. 2. 2. Elektrokemijska mjerenja .....	59
4. 2. 2. 1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	59
4. 2. 2. 2. Potenciodinamička polarizacija .....	66
4. 2. 2. 3. Mehanizam adsorpcije biljnog ekstrakta .....	70
4. 2. 3. Analiza površine i karakterizacija oksidnog filma .....	78
4. 3. Čelik 304 .....	87
4. 3. 1. Metabolička aktivnost bakterije <i>P. aeruginosa</i> .....	87
4. 3. 2. Elektrokemijska mjerenja .....	88
4. 3. 2. 1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	88
4. 3. 2. 2. Potenciodinamička polarizacija .....	94
4. 3. 2. 3. Mehanizam adsorpcije biljnog ekstrakta .....	98
4. 3. 3. Analiza površine i karakterizacija oksidnog filma .....	105
4. 4. Čelik 316L .....	115
4. 4. 1. Metabolička aktivnost bakterije <i>P. aeruginosa</i> .....	115
4. 4. 2. Elektrokemijska mjerenja .....	116
4. 4. 2. 1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	116
4. 4. 2. 2. Potenciodinamička polarizacija .....	122
4. 4. 2. 3. Mehanizam adsorpcije biljnog ekstrakta .....	126
4. 4. 3. Analiza površine i karakterizacija oksidnog filma .....	134
4. 5. Aluminij 5083 .....	145
4. 5. 1. Metabolička aktivnost bakterije <i>P. aeruginosa</i> .....	145
4. 5. 2. Elektrokemijska mjerenja .....	146



4. 5. 2. 1. <i>Elektrokemijska impedancijska spektroskopija</i> .....	146
4. 5. 2. 2. <i>Potenciodinamička polarizacija</i> .....	153
4. 5. 2. 3. <i>Mehanizam adsorpcije biljnog ekstrakta</i> .....	157
4. 5. 3. <i>Analiza površine i karakterizacija oksidnog filma</i> .....	163
5. ZAKLJUČCI .....	175
6. LITERATURA.....	179
7. DODATAK .....	195

# **1. UVOD**

Današnji tehnološki razvoj nezamisliv je bez upotrebe konstrukcijskih metala, a njihova primjena povezana je sa stvaranjem oksidnog površinskog filma koji djeluje kao barijera između metala i agresivne okoline. Osim što stabilnost konstrukcijskih metala i njihovih legura ovise o kemijskim i stukturim svojstvima oksidnog filma formiranog na površini metala, njegovoj ionskoj i elektronskoj vodljivosti, otpornost metala prema koroziji također ovisi o pH vrijednosti, koncentraciji otopljenog kisika i/ili drugih plinova, temperaturi, kemijskom sastavu medija u kojem se metal/legura nalazi, ali i o prisutnosti mikroorganizama [1, 2]. Mikrobiološki izazvana korozija (MIC) ili biokorozija, može se pojaviti na metalima izloženim vodi, tlu, gorivima, a posebno je izražena u morskom okolišu koji je bogat mikroorganizmima [3, 4]. Za prevenciju biokorozije koriste se kemijske, biološke i fizikalne metode, a upotreba biocida jedna je od najčešćih metoda. Kako je morski okoliš izuzetno osjetljiv na biocidna sredstva javlja se potreba za pronalaskom jeftinog, ekološki prihvatljivog i visoko učinkovitog inhibitora korozije i biokorozije. U posljednje vrijeme, raste interes za kreiranjem sigurnih i netoksičnih inhibitora korozije metala i legura iz biljnih ekstrakata. Ovaj je ekološki prihvatljiv pristup zanimljiv mnogim znanstvenicima zbog visokog antioksidativnog kapaciteta biljnih ekstrakata. Organske molekule koje sadrže atome O, N i/ili S smatraju se učinkovitim inhibitorima korozije jer se mogu adsorbirati na površinu metala kroz aktivne skupine poput heteroatoma, trostrukih veza ili aromatskih prstenova [5, 6].

U ovom radu ispitan je utjecaj vodenog biljnog ekstrakta *Artemisia annua* L. na formiranje oksidnog filma tri vrste čelika (A36, 304, 316L) te jedne aluminijeve legure tip 5083 u umjetnoj morskoj vodi u prisutnosti bakterije *Pseudomonas aeruginosa*. Kvalitativna i kvantitativna analiza glavnih komponenti ekstrakta *A. annua* u umjetnoj morskoj vodi određivane su tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC) i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), dok je antibakterijsko djelovanje ekstrakta prema bakteriji *P. aeruginosa* istraženo metodom mikrodilucije u bujonu.

Utjecaj ekstrakta *A. annua* na elektrokemijsko ponašanje istraživanih legura, kao i karakterizacija oksidnih filmova formiranih na površini ispitivanih legura u umjetnoj morskoj vodi u prisutnosti bakterije *P. aeruginosa* istraživano je tranzijentnim elektrokemijskim tehnikama elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) i potenciodinamičke polarizacije (PP). Elektrokemijska ispitivanja EIS, PP i cikličke voltometrije (CV) izvedena su pri pet različitih koncentracija slatkog pelina (g/L: 0,01, 0,05, 0,10, 0,50, 1,00) ekstrakta bez prisustva bakterije. Prema dobivenim

elektrokemijskim parametrima izračunata je djelotvornost vodenog ekstrakta slatkog pelina, *Artemisia annua* L. kao inhibitora korozije ispitivanih legura u umjetnoj morskoj vodi, te je određen mehanizam adsorpcije biljnog ekstrakta na ispitivane legure.

Karakterizacija površinskih filmova formiranih na uzorcima legura u prisutnosti bakterije i *A. annua* provedena je *ex situ* mjernim tehnikama: pretražna elektronska mikroskopija (SEM) s energetski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS), fotoelektronska spektroskopija X-zrakama (XPS), FTIR spektroskopija. Morfološka svojstva tretiranih površina legura istražena su uz pomoć beskontaktnog optičkog profilometra i pretražnog elektronskog mikroskopa.

Kvantitativna analiza otopljenih metala nakon stacionarnog testa uranjanja tretiranih elektroda, provedena je optičkom emisijskom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom kako bi se utvrdila koncentracija iona metala nastala u procesu korozije u ispitivanim uvjetima.

## **2. OPĆI DIO**

Pasivnost metala i legura jedan je od najraširenijih fenomena suvremene civilizacije na kojem se temelji njihova primjena. U inženjerskom smislu, većina metala je upotrebljiva u raznim tehnologijama zbog postojanja površinskog oksidnog filma čija debljina ne prelazi preko nekoliko nanometara. Danas je poznato da je prijelaz metala u pasivno stanje povezan sa stvaranjem oksidnog filma na površini metala. Kemijska i strukturna svojstva formiranog oksidnog filma, njegova elektronska struktura, te ionska i elektronska vodljivost određuju brzinu korozije. Ova činjenica vrlo je važna u tehnološkoj primjeni metala i legura jer se smanjenjem brzine otapanja materijala produljuje njihova trajnost.

### 2. 1. Korozija metala

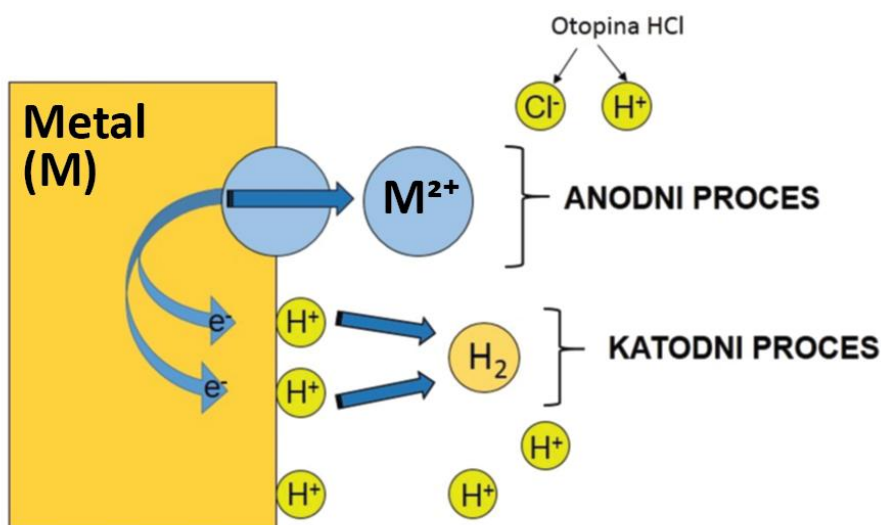
**Definicija korozije prema HRN EN ISO 8044:** *Korozija je fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine.*

Korozijski procesi su spontani procesi između metala i komponenata okoline. Za većinu metala, pri normalnim uvjetima korištenja što podrazumijeva prisustvo kisika iz zraka, iona  $H^+$ , redoks tvari, itd., termodinamički uvjet korozije je ispunjen. Poznavanjem mehanizma korozijskih reakcija, korozijski procesi mogu se kontrolirati, a time u velikoj mjeri usporiti ili onemogućiti. Korozijski procesi mogu se klasificirati u više skupina tj. prema mehanizmu djelovanja, prema oblicima nastajanja korozijskih produkata i prema korozijskim sredinama [7].

Prema mehanizmu djelovanja korozija se dijeli na kemijsku i elektrokemijsku. Kemijska korozija odvija se prema zakonima kemijske kinetike heterogenih reakcija, dok se elektrokemijska korozija zbiva u elektrolitskim otopinama prema zakonima elektrokemijske kinetike. Bitan uvjet njene pojave je dodir metala s drugom fazom koja ima osobine elektrolita, pri čemu na metalu dolazi do stvaranja tankog sloja s osobinama elektrokemijskog dvosloja. Uslijed lokalne razlike potencijala na površini istog metala dolazi do prijenosa naboja kroz elektrolit od područja negativnijeg potencijala prema području pozitivnijeg potencijala, što rezultira formiranjem mikrogalvanskih članaka na površini metala. Tako se na anodnim mjestima metal otapa, dok na katodnim mjestima najčešće dolazi do izlučivanja sastojaka vode (molekula vodika ili kisika). Mikrogalvanski

članci češće se formiraju na tehničkim metalima koji nisu potpuno čisti, s obzirom da je njihova površina elektrokemijski nehomogena.

Osnova modernog razumijevanja mehanizma korozije proizlazi iz rada Wagnera i Trauda iz 1938. u kojem se navodi kako za odvijanje korozijskog procesa na ultračistim metalima nije potrebno postojanje nečistoća ili nekih drugih nehomogenosti na površini metala, nego je neophodan i dovoljan uvjet, da se na granici faza metal/elektrolit istovremeno odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija (slika 1) [8]. Više od 95% šteta od korozije posljedica su djelovanja elektrokemijske korozije.



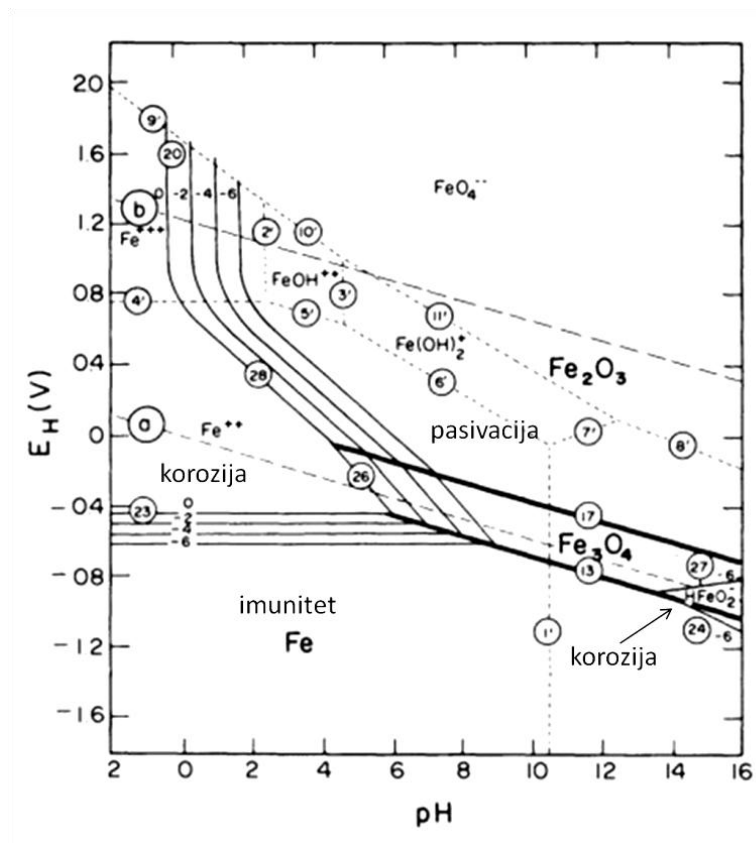
Slika 1. Elektrokemijska korozija metala

Na koroziju metala u vodenim otopinama utječu:

- pH
- otopljeni kisik i/ili drugi plinovi
- tvrdoća vode
- temperatura
- otopljene soli
- prisutnost sumpora, čistog ili u različitim kemijskim spojevima
- prisutnost mikroorganizama i makroorganizama.

Utjecaj pH vrijednosti na stabilnost metala prikazuje se preko dijagrama stabilnosti tzv. Pourbaixovih dijagrama ili potencijal-pH dijagramima (slika 2.). Pourbaixov dijagram je grafički prikaz ravnotežnih redoks potencijala kao funkcije pH vrijednosti i obično je izveden za određenu vrijednost temperature i tlaka, te za određenu koncentraciju ionskih

vrsta. Pourbaixovi dijagrami se široko primjenjuju u koroziji, jer omogućavaju jednostavnu identifikaciju vrsta u ravnoteži pri određenom potencijalu i pH vrijednosti, te u skladu s tim i predviđanje mogućeg korozijskog ponašanja materijala, odnosno termodinamičke tendencije materijala naspram korozije. U područjima u kojima dijagrami pokazuju postojanje stabilnih oksida, ti oksidi ne moraju nužno imati dobra zaštitna svojstva. Međutim, iz Pourbaixovih dijagrama se ne može procijeniti realna brzina pojedine reakcije, s obzirom da je zanemaren utjecaj promjene pH vrijednosti koji nastaje uz površinu elektrode kao posljedica odvijanja korozijskog procesa, te se ne razmatra slučaj jamičaste korozije, utjecaja dislokacija i defekata u metalnoj strukturi i ostala strukturno i kinetički uvjetovana stanja i procesi. Iako je zbog navedenih razloga uporaba ovih dijagrama na korozijske sustave ograničena, u praksi, ovi dijagrami daju uvid u procese do kojih može doći na pojedinom materijalu pod određenim uvjetima.



Slika 2. Pourbaixov dijagram za sustav željezo–voda pri 25 °C [9] na kojem su prikazane nominalne zone imuniteta, korozije i pasivnosti. Isprekidane linije predstavljaju reakcije razvijanja vodika i kisika.



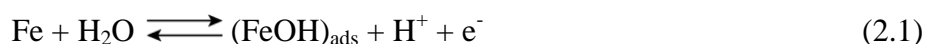
Na Pourbaixovom dijagramu vidljive su zone:

- Imuniteta – područje na  $E$  - pH dijagramu u kojem je termodinamički nemoguće odvijanje korozije.
- Aktivne korozije - područje na  $E$  - pH dijagramu u kojem je stabilni korozijski produkt topljiv u vodenom mediju.
- Pasivnosti – područje na  $E$  - pH dijagramu u kojem se stabilni čvrsti produkt taloži preko cijele površine metala te inhibira daljnje otapanje metala.

## 2.2. Željezo

Zbog velike tehnološke važnosti, mehanizam korozije željeza i njegovih legura predmet je mnogih istraživanja. Proces otapanja željeza rezultira stvaranjem raznolikih produkata korozije, poznatih pod općim imenom „hrđa“. Kemijski sastav produkata korozije varira ovisno o uvjetima formiranja. Ključni čimbenici koji utječu na stupanj korozije obuhvaćaju sastav i strukturu metalne površine, svojstva korozijske sredine te lokalne uvjete. Posebno važan aspekt istraživanja je ovisnost prosječne brzine korozije o pH vrijednosti otopine, što svrstava željezo među metale koji nisu otporni na kisele i lužnate elektrolite.

Danas je općenito prihvaćeno, kako je prvi korak u otapanju željeza u kiselom mediju, adsorpcija  $H_2O$  i formiranje  $Fe(OH)_{ads}$ , koji je adsorbiran na površini elektrode, prema relaciji:



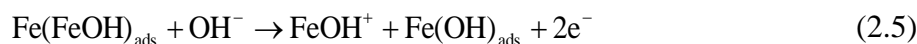
Ovisno o kemijskom ponašanju adsorbiranog  $Fe(OH)_{ads}$ , nastavak procesa otapanja željeza moguće je pratiti prema dva mehanizma [10, 11]:

- „slijedni mehanizam“ - izravno otapanje  $Fe(OH)_{ads}$  u obliku  $FeOH^+$ , prema relacijama:



Pri čemu je reakcija elektrokemijske desorpcije (2.2) najsporija i određuje ukupnu brzinu reakcije otapanja željeza [12].

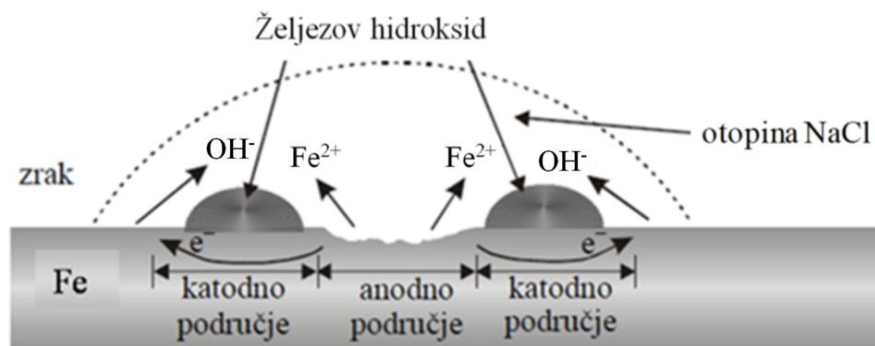
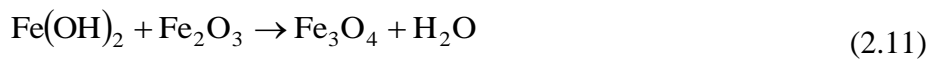
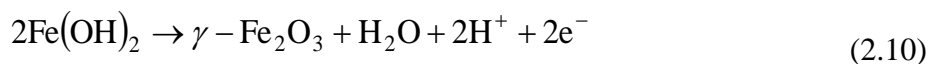
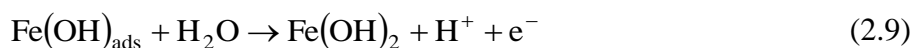
- „katalitički mehanizam“ – željezo se otapa u obliku  $\text{FeOH}^+$ , a  $\text{Fe(OH)}_{\text{ads}}$  djeluje kao katalizator. Otapanje željeza odvija se prema relacijama:



Mehanizam korozije željeza, u baznim sredinama, odvija se prema reakcijama [13]:



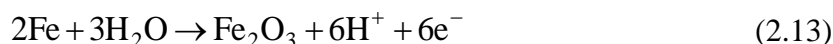
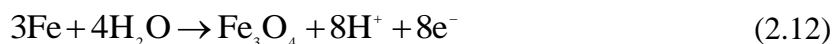
Akumuliranjem  $\text{Fe(OH)}_{\text{ads}}$  na površini metala i njegovom daljnjom oksidacijom formira se glavni produkt korozije hidratizirani željezov(II) hidroksid,  $\text{Fe(OH)}_2$  (slika 3), koji dalje može oksidirati u neporozni sloj maghemita ( $\gamma$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Proces se može predstaviti relacijama:



Slika 3. Korozija željeza

Proces formiranja zaštitnog oksidnog sloja složen je elektrokemijski proces koji ovisi o velikom broju parametara, kao što su način obrade površine metala, elektrodni potencijal, vrijeme polarizacije, kemijski sastav i pH vrijednost elektrolita. Prema jednoj od teorija zaštitna priroda oksidnog filma na željezu povezuje se s kristalnom strukturom filma, koji se sastoji od dva sloja, unutrašnjeg  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i vanjskog  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oksida [14, 15].

Formiranje dvoslojne strukture odvija se prema relacijama:



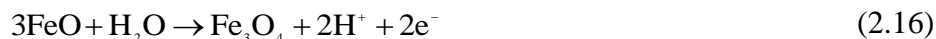
Prisutnost molekula vode koje su u kontaktu s pasivnim filmom povezuju se ili sa stabilizacijom  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vodikom [16] ili adsorpcijom molekula vode na površinu filma [17]. Prema drugoj teoriji, voda ima vodeću ulogu pri transformaciji oksida željeza u film zaštitnih svojstava. Različiti autori daju različite mehanizme ove transformacije [18-22], ali osnova svih je da voda održava tanki pasivni film amorfnim tako što molekule vode zbijaju oksid željeza u oblik u kojem je onemogućena difuzija  $\text{Fe}^{2+}$  iona iz metala do granice faza oksid/elektrolit [17].

Na površini željeza moguće je formiranje devet različitih oksidnih i hidroksidnih oblika željeza koji su zaslužni za njegovu pasivnost (tablica 1) [23]:

Tablica 1. Pregled najvažnijih oksidnih i hidroksidnih oblika željeza

<b>Ime</b>	<b>Kemijska formula</b>	<b>Kratak opis</b>
<i>Vustit</i>	FeO	Kubične strukture, lako može preći u Fe i $\text{Fe}_3\text{O}_4$
<i>Željezov(II) hidroksid</i>	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Heksagonske strukture, pojavni oblik korodiranog željeza
<i>Magnetit</i>	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Mješoviti oksid, sa oksidacijskim stanjem željeza II i III
<i>Maghemit</i>	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Kubična struktura, lako prelazi u $\text{Fe}_3\text{O}_4$ i FeO
<i>Hematit</i>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Romboedarska struktura
<i>Getit</i>	$\alpha\text{-FeOOH}$	Rompska struktura, termičkim raspadom daje $\text{Fe}_2\text{O}_3$
<i>Lepidokrokit</i>	$\gamma\text{-FeOOH}$	Rompska struktura, dehidracijom prelazi u $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
<i>Akaganeite</i>	$\beta\text{-FeOOH}$	Tetragonska struktura, termalnim raspadom daje $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
<i>Feroksihit</i>	$\delta\text{-FeOOH}$	Neuređena struktura, mješavina heksagonske i tetragonske, zagrijavanjem lako prelazi u $\alpha\text{-FeOOH}$

Formiranje oksidnog filma tijekom procesa korozije može se prikazati reakcijama [24]:



Oksidni zaštitni filmovi, koji su prisutni na gotovo svim metalnim površinama izloženi su oksidacijskim uvjetima. Sastav korozijskih produkata ovisan je o sadržaju kisika, kao i o solima prisutnim u elektrolitu. Tako npr. kada se u elektrolitu nalaze anioni soli (fluoridi, kloridi, sulfati, karbonati i itd.) dolazi do njihovog ugrađivanja u oksidni sloj. To dovodi do narušavanja sloja, a time i ubrzane korozije metala kroz oksidni sloj.

### 2.3. Čelik

Legiranje je ključan postupak za poboljšanje korozijske postojanosti metala u specifičnim uvjetima. Legiranjem s metalima koji se lakše pasiviraju omogućava olakšanu pasivaciju osnovnog metala, kao što je pr. legiranje željeza kromom i dodavanjem malih količina bakra ugljičnom čeliku. Povećanje udjela kroma u leguri rezultira smanjenjem kritične gustoće struje pasivacije, proširenjem područja pasivnosti te povećanjem struje sekundarne pasivacije [24].

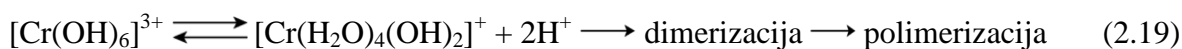
Najznačajnije antikorozivne legure temeljene na željezu su nehrđajući čelici, visokolegirani kromom ili, eventualno, niklom i drugim elementima. Ključni zahtjev za nehrđajuće čelike je sadržaj kroma iznad granice pasivnosti, obično veći od 12% [25]. Dodatne legirajuće komponente uvode se u nehrđajuće čelike kako bi se postiglo specifično korozijsko ponašanje ili unaprijedila mehanička, odnosno tehnološka svojstva. Prema sastavu i strukturi, nehrđajući čelici mogu biti feritni, perlitni, martenzitni, austenitni ili feritno-austenitni (duplex čelici) [26]. Zbog svoje izuzetne korozijske postojanosti, obradivosti, mehaničkih svojstava te estetskih karakteristika, austenitni čelici često predstavljaju preferiranu vrstu nehrđajućih čelika. Primjer takve legure je UNS S30400 (AISI 304) ili 18-8, koja sadrži 18% kroma i 8,5% nikla, uz manje količine ugljika, dušika, mangana, silicija, te po potrebi do 2% molibdena [26].

Brojni radovi [24, 27-30] posvećeni su proučavanju mehanizama nastajanja i otapanja pasivnih filmova na Fe-Cr legurama, pri čemu su procesi složeniji u usporedbi s

čistim željezom. Visokolegirani čelici se ističu visokom korozivskom postojanošću u kiselim sredinama, zahvaljujući prisutnosti tankog pasivnog oksidnog filma obogaćenog kromom [27, 31-33]. Unatoč izrazito maloj debljini, približno 1-5 nanometara, ovaj zaštitni film pokazuje kemijsku stabilnost u uvjetima koji osiguravaju dovoljno kisika na površini. Sličnu sklonost pasivaciji pokazuju i legure drugih metala koje sadrže zadovoljavajuće količine kroma.

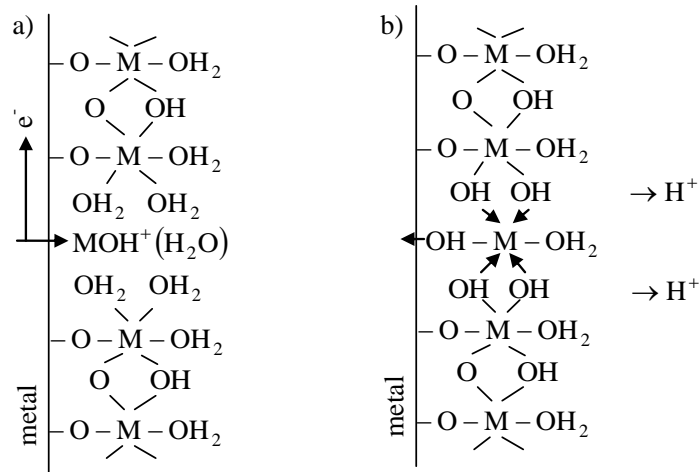
Rast pasivnog filma na nehrđajućim čelicima linearno je povezan s porastom potencijala, kako u kiselim tako i u lužnatim otopinama. U kiselom okolišu, rast filma odvija se kroz rast oksida, dok je rast hidroksida metala neovisan o potencijalu [34]. Kod Fe-Cr legura, obogaćivanje oksida kromom događa se pri nižim potencijalima, dok se kod viših potencijala udio kroma smanjuje zbog stabilizirajućeg utjecaja željeza na Cr(III) oksid. Na visokim potencijalima, željezo pridonosi stabilnosti Fe-Cr legura u širem rasponu potencijala u odnosu na čisti krom [35].

Kod nižih pH vrijednosti stabilnost kroma proizlazi iz reakcija dimerizacije i polimerizacije oksidnog filma kroma koje ga prevode u polimernu nanostrukturu povezanu –OH– ili –O–mostovima, prema relaciji [36, 37]:



Budući pasivacija počinje adsorpcijom kisika ili  $\text{OH}^-$  iz vode, nakon čega slijedi nukleacija i rast oksida, kritičnu ulogu imaju jačina veze kemisorbiranog kisika i sposobnost prevođenja adsorbiranog kisika u 3D oksid, a za što je važan faktor kidanje metal-metal veze [38]. Tako su metali na koje se jako adsorbira kisik i kod kojih je metal-metal veza slaba, povoljni za rast oksida, tj. poticat će pasivnost. Ovoj grupi metala pripada i krom. Nakon što je oksid formiran, njegova stabilnost neće ovisiti o entalpiji formiranja već o koncentraciji defekata.

U kiseloj otopini, kod Fe-Cr legura, anodna polarizacija dovodi do selektivnog otapanja željeza i pritom se pasivni film obogaćuje kromom, što je potvrđeno primjenom analitičkih metoda za ispitivanje površina metala [35, 39, 40]. Ovakvo ponašanje se javlja zbog različitih difuzijskih koeficijenata Fe i Cr u pasivnom filmu. Na slici 4 predočen je model nastajanja oksidnog filma [20].



Slika 4. Prikaz formiranja metalnog oksida [20].

Metal koji se otapa stvara film - intermedijarni produkt  $\text{MOH}^+$  okružen vodom (slika 4a) koji se s vremenom dehidratizira (slika 4b). Tijekom dehidratiziranja film može imati različite forme mostova koji povezuju metalne ione ( $\text{H}_2\text{O}-\text{M}-\text{O}_2\text{H}$  ili  $-\text{HO}-\text{M}-\text{OH}-$  ili  $-\text{O}-\text{M}-\text{O}-$ ) što ovisi o gubitku protona [20].

Visokolegirani materijali, često korišteni kao konstrukcijski materijali u zahtjevnom okruženju procesne industrije, predstavljaju široko primijenjeni resurs. Međutim, u izrazito oksidirajućim sredinama, upotreba ovih metala nosi povećani rizik od korozije uslijed transpasivnog otapanja legure. Transpasivno otapanje definira se kao proces formiranja kationa metala višeg valentnog stanja u odnosu na onaj prisutan u primarnom pasivnom filmu, što rezultira visokom topljivošću. Ovaj složeni proces transpasivne oksidacije uključuje formiranje i rast pasivnog filma putem formiranja, prijenosa i eliminacije ionskih točkastih defekata, stalnu promjenu sastava filma, posebno u sloju koji je u kontaktu s elektrolitom, prijenos naboja na granici faza film/elektrolit te prijenos produkata reakcije u otopinu [41, 42].

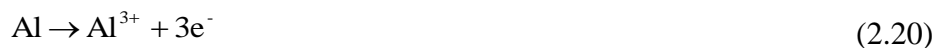
Analiza sastava transpasivnog filma legura željeza, kao i debljina samog filma, provodi se *in-situ* optičkim tehnikama [43-45] i *ex-situ* tehnikama za analizu površina [46-48]. Prema rezultatima istraživanja, rast transpasivnog filma odvija se većom brzinom u usporedbi s primarnim pasivnim filmom, zbog većeg broja defekata prisutnih u tom sloju. Promjene u sastavu filma tijekom transpasivnog otapanja, poput smanjenja kromovog udjela, ograničene su na sloj filma koji je u kontaktu s elektrolitom [49,50]. Iz toga proizlazi zaključak da je površinska reakcija ključna, predstavljajući najsporiji korak u procesu otapanja kroma iz oksida. Uvažavajući ulogu legirajućih elemenata, pretpostavlja

se da željezo djeluje kao sekundarni pasivirajući element tijekom transpasivnog otapanja kroma iz čelika i Fe-Cr legura [29,50].

## 2.4. Aluminij

Aluminij, kao reaktivan metal, manifestira visoku otpornost na koroziju u raznovrsnim sredinama zahvaljujući prisutnosti tanke zaštitne barijere - filma aluminijevog oksida. Kada se površina metala izloži zraku, formira se sloj aluminijevog oksida na njezinoj površini. Elektrokemijsko ponašanje aluminija direktno ovisi o prirodnom oksidnom filmu koji spontano nastaje na površini metala, te je odgovoran za korozijsku otpornost aluminija u različitim sredinama s visokim sadržajem kisika.

Osnovne reakcije korozije aluminija u vodenoj otopini su bile predmet mnogih istraživanja. Na osnovu dostupne literature oksidacija aluminija odvija se prema sljedećoj reakciji [51]:



Metalni aluminij koji se nalazi u oksidacijskom stanju 0, otpušta 3 elektrona i u otopinu odlazi kao trovalentni kation. Simultano dolazi do reakcije redukcije iona prisutnog u otopini.

U vodenim otopinama ovisno o pH vrijednosti, moguće su sljedeće reakcije redukcije:

1. Redukcija protona nastalog disocijacijom vode:



2. Redukcija kisika otopljenog u vodi:

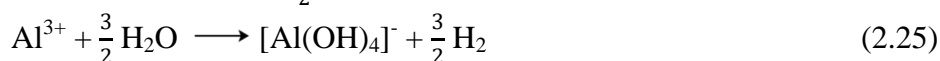
- U alkalnom i neutralnom mediju:



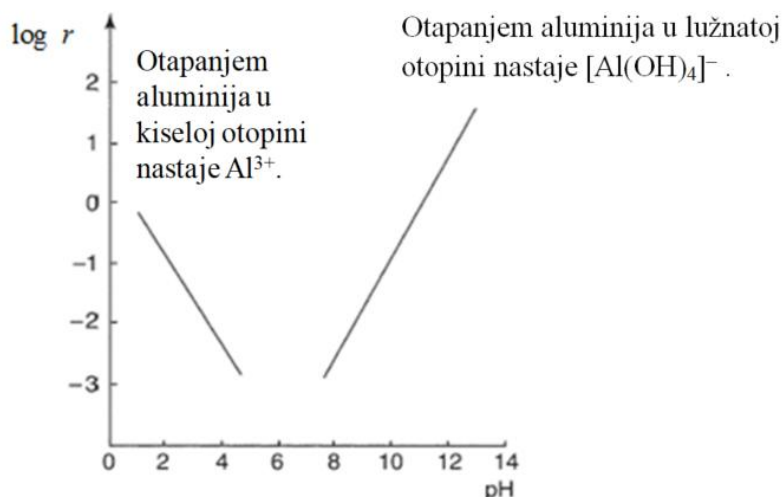
- U kiselom mediju:



Općenito, korozija aluminija u vodenoj otopini je zbroj dvije elektrokemijske reakcije, oksidacije i redukcije. Ukupna reakcija, ovisno o pH sredine, može se napisati kao:



Brzina otapanja aluminijske,  $r$  u ovisnosti o pH vrijednosti prikazana je na slici 5. Brzina je veća što je otopina kiselijsa, odnosno bazičnija zbog amfoterne prirode aluminijskoga oksida. Ali pH vrijednost nije jedini parametar koji može predvidjeti stabilnost oksidnog filma u vodenom mediju. Od velike je važnosti i priroda iona prisutnih u vodenoj otopini, kao i prisutnost mikroorganizama.



Slika 5. Brzina otapanja aluminijske,  $r$  u vodenoj otopini kao funkcija pH.

Prema svojem standardnom elektrodnom potencijalu ( $E^0 = -1,662 \text{ V}$ ) aluminij je vrlo nepostojan element koji se u nizu elektrodnih potencijala nalazi blizu magnezija. S termodinamičkog gledišta aluminij je metal koji burno reagira s kisikom i vlažnim zrakom. Ova jaka reaktivnost koja bi trebala voditi brzom otapanju je zapravo temelj stabilnosti aluminijske jer se stvara tanki zaštitni sloj oksida i hidratiziranih oksida vrlo male elektronske vodljivosti. Ovaj sloj odvaja aluminij od agresivnog medija i sprječava elektrokemijske reakcije.

Aluminij je samopasivirajući metal, koji se prekriva jednolikim prirodnim oksidnim filmom formule  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ovaj film nastaje spontano na površini aluminijske u oksidirajućem mediju (na zraku, u vodi, i dr.) prema reakciji:



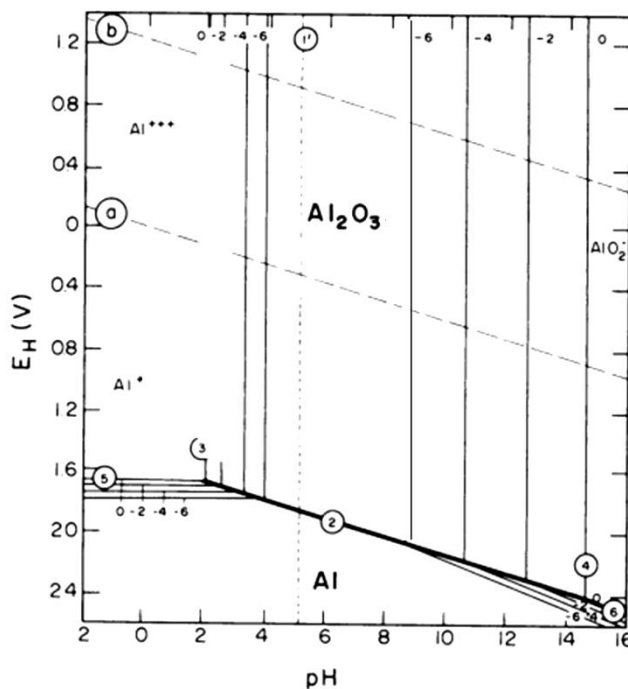
Gibbsova energija ove reakcije oksidacije ima visoku vrijednost,  $-1675 \text{ kJ}$ , što objašnjava veliki afinitet aluminijske prema kisiku [51]. Svojstva nekih produkata oksidacije aluminijske dana su u tablici 2.



Tablica 2. Alotropske modifikacije aluminija [51].

Vrsta	Kristalna struktura	Kemijski naziv	Kemijska formula	Temperaturno područje nastanka, °C	Gustoća g cm <sup>-3</sup>
Amorfni aluminijev oksid	/	Aluminijev oksid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 50-60	3,40
Bajerit	Monoklinska	Aluminijev trihidroksid	α - Al(OH) <sub>3</sub>	60-90	2,53
Boemit	Rompska	Aluminijev oksohidroksid	γ - AlOOH	> 90	3,01
Korund	Heksagonska	Aluminijev oksid	α - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 350	3,98

Pourbaixov dijagram, dijagram koji pokazuje ovisnost elektrodnog potencijala o pH vrijednosti, grafički prikazuje ravnotežne uvjete za kemijske i elektrokemijske reakcije koje se mogu odvijati u danom sustavu metal/voda. *E* – pH dijagram aluminija je jedan od najjednostavnijih (slika 6).



Slika 6. Pourbaixov dijagram za sustav aluminij – voda pri 25 °C [7].

Na dijagramu se vidi amfoterna priroda aluminija, koji korodira i u kiselom  $\text{pH} < 4$  i u baznom mediju  $\text{pH} > 9$ . U kiselom mediju produkt korozije je  $\text{Al}^{3+}$ , a u baznom  $\text{Al}[\text{OH}]_4^-$ . Metal je pasivan u  $\text{pH}$  području 5 – 9. Uzrok pasivnosti je tanki sloj oksida, koji štiti metal od anodnog otapanja.

Na aluminiju se mogu javiti različiti tipovi korozije u ovisnosti o samome metalu (je li legiran ili ne), mediju i uvjetima primjene [52]. Opća korozija zahvaća čitavu površinu materijala, a može biti ravnomjerna ili neravnomjerna. Ravnomjerna opća korozija tehnički je najmanje opasna jer se proces može lako pratiti i predvidjeti kada treba određeni dio popraviti ili ga zamijeniti novim. Neravnomjerna opća korozija je puno opasnija. Ovaj tip korozije se javlja na aluminiju u izrazito kiselim i izrazito bazičnim uvjetima, gdje je topivost oksidnog filma velika. Lokalna korozija napada samo neke dijelove izložene površine, te je ujedno i najrašireniji oblik korozije. Od lokalne korozije najzastupljeniji oblik korozije je rupičasta ili pitting korozija, zatim kontaktna, potpovršinska, interkristalna, pjegasta [53].

Za aluminij je karakteristična pitting korozija u neutralnim otopinama i otopinama blizu neutralne vrijednosti. Pri ovim uvjetima pitting korozija prvenstveno ovisi o prisustvu agresivnih aniona kao što su halogeni ioni (pr.  $\text{Cl}^-$ ). Iz Pourbaixovih dijagrama (slika 6) se vidi kako je film aluminijevog oksida stabilan u  $\text{pH}$  području 4-9. U ovom  $\text{pH}$  području aluminij podliježe lokaliziranoj koroziji prije nego općoj. Izvan ovih granica  $\text{pH}$ , u jako kiselim i jako bazičnim otopinama, dolazi do bržeg otapanja aluminijevog oksida, odnosno do jednolike opće korozije [51].

Aluminij zahvaljujući svojim svojstvima (lakoća, kovnost, plastičnost, valjanjem se lako može izvući u tanke listiće, dobar vodič topline i električne struje, otpornost prema koroziji) ima vrlo široku primjenu u građevinarstvu, metalurgiji, strojogradnji, brodogradnji i velikom broju drugih djelatnosti. Sam elementarni aluminij ima znatno užu primjenu jer je mek i krt, pa se gotovo polovina proizvedenog metala dalje prerađuje u aluminijeve legure. Kao tehnološki metal aluminij se prvenstveno koristi legiran s drugim metalima s kojima lako stvara legure. Obično su to višekomponentne legure u kojima su drugi metali u manjim količinama, a tvore čvrstu otopinu s aluminijem ili su dispergirani u sitnim česticama. Postoje dvije skupine legura aluminija, legure dobivene lijevanjem i kovanjem. Radi poboljšanja ljevnih svojstava, aluminiju se dodaje silicij, bakar ili magnezij, pojedinačno ili u kombinaciji. Ove legure imaju vrlo dobra mehanička svojstva i lagane su, pa se koriste u izgradnji strojnih dijelova, zrakoplova i svemirskih letjelica. Kovne aluminijeve legure sadrže bakar, magnezij, mangan, a ponekad cink i nikal.

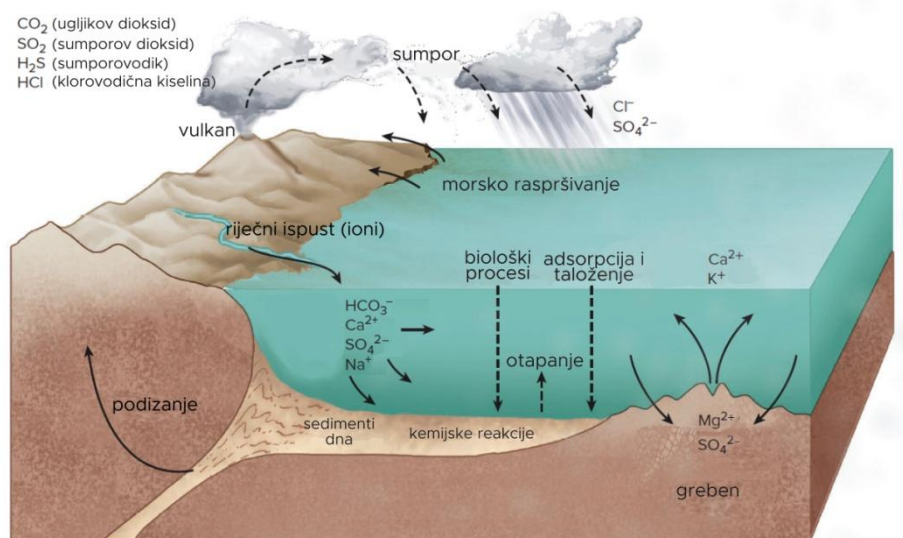
Pogodne su za izvlačenje i prešanje. Posebno su važni durali kod kojih je termičkim postupkom brzog hlađenja kod legiranja zamrznuta metastabilna faza čvrste otopine legirajućih elemenata. Time su „zamrznuta“ zaostala unutrašnja mikronaprezanja koja daju veliku čvrstoću na makroskopskoj skali.

Velike količine legiranog aluminijske visokih mehaničkih svojstava koristi strojogradnja i industrija transportnih sredstava, od automobila do zrakoplova. Za izradu zrakoplova aluminij je danas nezamjenjiv materijal, posebno nakon usvajanja novih tehnika varenja i spajanja aluminijskih elemenata. Osim navedenih najvažnijih, stotine današnjih proizvoda sadrže aluminijske elemente u svojoj građi.

Krajem 70-tih godina dvadesetog stoljeća započinje, a u devedesetim se intenzivno nastavlja razvoj aluminijskih legura s litijem (Al-Cu-Mg-Li i Al-Li-Cu-Mg). U odnosu na konvencionalne aluminijske legure ove legure imaju sljedeće prednosti: od 7 do 10% manju gustoću, 10% veći modul elastičnosti i mehaničko-proizvodna svojstva slična legurama iz grupe "durala" i "konstruktala" (Al-Cu-Mg, odnosno Al-Zn-Mg-Cu). Prvenstveno su namijenjene zrakoplovnoj industriji.

## 2.5. Morski okoliš

Oko 3/4 zemljine površine prekriveno je oceanima i morima čiji ciklusi (isparavanje-kondenzacija) omogućavaju život na Zemlji. Polarna struktura molekule vode razlog je mnogih anomalija u svojstvima vode. Primjerice, zbog visokog toplinskog kapaciteta vode, more i oceani djeluju kao veliki toplinski spremnik. U morskoj vodi nalaze se najveće zalihe otopljenih minerala, anorganskih i organskih soli koje u mora i oceane kontinuirano dopijevaju iz različitih izvora (slika 7).



Slika 7. Proces koji reguliraju glavne konstituente u morskoj vodi [54].

Relativni odnosi pojedinih elemenata u morima i oceanima gotovo su konstantni bez obzira na promjene saliniteta. pH i koncentracija glavnih kao i većine minornih otopljenih kationa u moru regulirana je ravnotežom između otopljenih kationa i aluminosilikata (sediment). Sediment (glina) također djeluje kao ionski izmjenjivač, dok se većina metala u tragovima, prijelaznih metala iz mora uklanja adsorpcijom na autogene minerale ili biološkim procesima. Kloridi i bromidi su geokemijski inertni, dok se geokemijska ravnoteža sulfata održava taloženjem sulfida i sumpora u sediment uz pomoć bakterijske redukcije [55].

### 2. 5. 1. Salinitet

Količina otopljenih soli u morskoj vodi označava salinitet vode i jedno je od najvažnijih fizikalnih svojstava morske vode. Salinitet utječe i na druga svojstva morske vode: snižava temperaturu ledišta, a povisuje temperaturu vrelišta. Definiran je kao ukupna masa otopljenih soli u kilogramu morske vode. Izražava se u promilima, ‰ (dijelovima na tisuću,  $\text{g kg}^{-1}$  ili  $\text{g dm}^{-3}$  uz pretpostavku da  $1 \text{ dm}^3$  morske vode odgovara masi od 1 kg) i promjenjiv je u ovisnosti o geografskom položaju mora i oceana. Salinitet dubokog mora je konstantan i iznosi 34-35‰, međutim u područjima jakih isparavanja s vrlo malim pritjecanjem tekućica, salinitet se kreće u granicama između 37 – 41‰, dok se u obalnim vodama salinitet smanjuje zbog dotoka slatke vode [56]. Jadransko more se kao dio Sredozemnog mora ubraja u slana mora jer mu se prosječna slanost kreće između 38-39 ‰. Na površinski salinitet mogu utjecati unos svježje vode, atmosferske padaline te topljenje leda. Promjena u salinitetu utječe na osmozu, toplinski kapacitet, viskoznost, toplinsku i električnu provodljivost, refrakciju i površinsku napetost morske vode [56].

Klorinitet morske vode, Cl ‰ daje uvid u ukupnu količinu otopljenih soli u morskoj vodi i može se izmjeriti klasičnom argentometrijskom titracijom. Koncentracija glavnih komponenti može se izračunati ukoliko se poznaje koncentracija samo jedne komponente uz pretpostavku da je omjer glavnih otopljenih komponenti u morskoj vodi stalan. Odnos između kloriniteta (Cl ‰) i saliniteta dan je Knudsenovim tablicama [56]:

$$S = 1.805 \text{ Cl } \text{‰} + 0.030 \quad (2. 27)$$

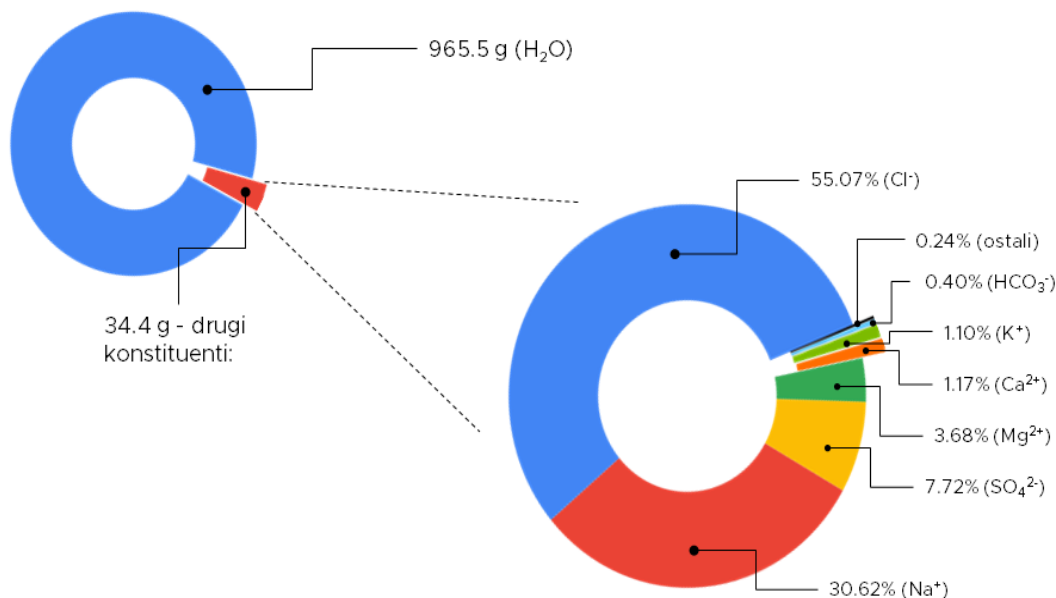
Salinitet se najčešće mjeri refraktometrijski i konduktometrijski.

Promjena saliniteta ima veliki utjecaj na korozijsko ponašanje metala u morskom okolišu. Stvaranje hrđe na površini čelika posljedica je okoline bogate kloridima. Salinitet je važan čimbenik koji utječe na koroziju metala mijenjajući kemijski sastav i strukturu površinskog filma metala. Salinitet morske vode izravno utječe na otopljeni kisik i provodljivost morske vode, koji utječu na koroziju metala. S povećanjem saliniteta morske vode raste i provodljivost morske vode te se smanjuje sadržaj otopljenog kisika. Maksimalna brzina korozije čelika u morskoj vodi doseže se pri salinitetu od 3.5-3.6%. Zbog visokog sadržaja kloridnih iona, koji su pokretači korozije [1, 3, 4], povećava se koncentracija kationskih vakancija zbog adsorpcije klorida što ubrzava lokalno otapanje čelika i rezultira lokalnim probojom oksidnog filma (točkasta korozija, pitting). Primarno korozivno sredstvo za aluminij u morskoj vodi je također kloridni ion. Korozija aluminijska nastaje lokaliziranom točkastom korozijom, gdje većina površine metala nije korodirana,

ali se stvara veliki broj jamica koje su ispunjene aluminijskim oksidima, hidroksidima i sulfatima. Slabljenje zaštitnog  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sloja kloridima započinje na površinskim ogrebotinama, udubljenjima ili drugim nesavršenostima. Nakon što se debljina oksidnog filma znatno smanji, može se početi formirati jamica u kojoj proces korozije započinje reakcijom oksidacije, gdje jamica predstavlja anodu, a “zaštićena” površina katodu. No, agresivna, korozivna priroda morske vode nije samo funkcija električne provodljivosti i saliniteta, već na nju utječu i drugi međusobno komplementarni čimbenici kao što su temperatura, pH, oksigenacija, protok vode, sadržaj otopljenih plinova i polutanti.

### 2. 5. 2. Glavni elementi u moru

Morska voda u prosjeku sadrži 965 g vode i 35 g otopljenih soli. U sastavu morske vode dominira šest glavnih konstituenata čija je koncentracija viša od 100 ppm: natrijev ion ( $\text{Na}^+$ ), kloridi ( $\text{Cl}^-$ ), sulfati ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), magnezijev ion ( $\text{Mg}^{2+}$ ), kalcijev ion ( $\text{Ca}^{2+}$ ), kalijev ion ( $\text{K}^+$ ). Oni čine 99,7% ukupno otopljenih konstituenata u morskoj vodi. Glavni elementi (makroelementi) su elementi konc. > 1 ppm dok su minorni (mikroelementi), elementi koji se nalaze u rasponu koncentracija < 1 ppm. Shematski prikaz glavnih iona u morskoj vodi prikazan je na slici 8 [54, 56].



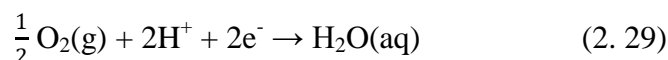
Slika 8. Shematski prikaz glavnih iona u kilogramu morske vode pri salinitetu od 34,4‰.

Elementi koji imaju stabilnu relativnu koncentraciju u morskoj vodi nazivaju se “konzervativnim” dok oni koji se značajno mijenjaju u odnosu na salinitet nazivaju se “nekonzervativnim”. U morskoj vodi sadržaj svježe vode se mijenja zbog različitih fizikalnih procesa kao što su smrzavanje, odmrzavanje, oborine ili isparavanje, međutim, takve promjene ne utječu na odnos otopljenih soli u morskoj vodi. Koncentracija glavnih konstituenata u moru je konstanta, zbog čega je sastav morske vode konzervativan. Odnos između glavnih konstituenata je također konzervativan, kao i njihov odnos prema salinitetu [56].

Redoks uvjeti u moru definirani su relativnom aktivnošću  $H^+$  iona, odnosno elektrona ( $pH = -\log a(H^+)$ ;  $pE = -\log a(e^-)$ ) kao mjere tendencije otopine da primi ili prenese protone ili elektrone.  $pE$  je zapravo ravnotežni redoks potencijal sustava morske vode, kojeg određuju predominantni makrokonstituenti, nosioci redoks ravnoteže:

$$pE = \frac{\varepsilon_H}{2.303 \frac{RT}{F}} \quad (2. 28)$$

gdje je  $R$  – opća plinska konstanta ( $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  – termodinamička temperatura i  $F$  – Faradayeva konstanta ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ ). Velika pozitivna vrijednost redoks potencijala,  $pE$  odgovara niskoj aktivnosti elektrona što označava jake oksidacijske uvjete. Redoks potencijal,  $pE$  vode bogate kisikom pri  $pH=8,1$  i  $pO_2=0,20 \text{ atm}$  iznosi 12,5 i kontroliran je reakcijom:



Voda s negativnom vrijednošću redoks potencijala siromašna je kisikom te označava reducirajuće uvjete i veliku aktivnost elektrona [56].

### 2. 5. 3. Minorni elementi u moru

Gotovo su svi elementi periodnog sustava otopljeni u moru (slika 9). Od toga, samo je 14 elemenata (O, H, Cl, Na, Mg, S, Ca, K, Br, C, Sr, B, Si i F) otopljeno u koncentracijama većim od 1 ppm. Većina ovih glavnih elemenata (s izuzetkom Si) općenito je kemijski i biološki nereaktivna. Mnogi od preostalih elemenata, tzv. minorni element i elementi u tragovima, sudjeluju u anorganskim i biološkim reakcijama u morskom okolišu. Zbog svoje reaktivnosti, minorni i elementi u tragovima, imaju širok raspon koncentracija u oceanu [56].

## 2. OPĆI DIO

Ia		IIa												IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F		
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl		
		IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			lb	IIb							
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I		
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi				
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu					

	Elementi u tragovima < 50 pM		Elementi u tragovima 0.5–50 nM		Mikroelementi 0.5–50 μM		Makroelementi 0.5–50 mM		Makroelementi >50 mM
--	------------------------------	--	--------------------------------	--	-------------------------	--	-------------------------	--	----------------------

Slika 9. Klasifikacija elemenata u moru [56].

Elementi u tragovima su elementi s kratkim vremenom zadržavanja i njihova interakcija je uvjetovana koncentracijom otopljenog kisika. Do taloženja metala (Fe, Mn, Mo) dolazi u redukcijskim uvjetima, posebno metalnih sulfida u nižem oksidacijskom stanju, čime se obogaćuje sediment (Cd, Cu, Mn). Visoka koncentracija klorida je važan faktor u nastajanju kompleksnih spojeva s prijelaznim elementima. Kod pH vrijednosti morske vode (7,8-8,3), većina prijelaznih elemenata može stvarati koloide i kompleksne spojeve s aminokiselinama. Iako mikroelementi i elementi u tragovima ne doprinose salinitetu i nisu konzervativni (osim Cs i Mo), od velikog su biološkog značaja (mikronutrijenti Fe, Cu) [56].



#### 2. 5. 4. Otopljeni plinovi u moru

U morskoj su vodi otopljeni svi plinoviti sastojci atmosfere: kisik ( $O_2$ ), dušik ( $N_2$ ), ugljikov dioksid ( $CO_2$ ) i plemeniti plin (Ar). Većina plinova potječe iz tri izvora: (a) Zemljine atmosfere, (b) podmorske vulkanske aktivnosti i (c) kemijskih procesa koji se odvijaju u moru (biološka fotosinteza i razgradnja organske tvari, fizikalno-radioaktivno propadanje). Izmjena plinova između atmosfere i oceana odvija se u površinskom sloju procesima advekcije i difuzije. Dušik i argon su konzervativni, a ostali su nekonzervativni ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ ,  $CO$ ) te im je koncentracija uvjetovana različitim biološkim i drugim procesima [56].

Sa stajališta rizika od korozije kisik i ugljikov dioksid su najvažniji otopljeni plinovi u morskoj vodi, dok ujedno imaju i najveće biološko značenje zbog njihove uloge u procesima respiracije i fotosinteze. Ugljikov dioksid utječe na pH vode – čini vodu kiselijom. Osim toga, ugljikov dioksid dio je karbonatnog sustava koji sudjeluje u regulaciji pH vrijednosti morske vode. Primarni izvor korozije čelika u morskoj vodi rezultat je otopljenog kisika. U površinskim slojevima oceana koncentracija kisika iznosi 7-8 mg L<sup>-1</sup>. Čelik se općenito u morskoj vodi postepeno otapa, a produkti korozije su željezovi oksidi, hidroksidi i oksihidroksidi, zbog čega se brzina korozije čelika u morskom okolišu često mjeri tzv. metodama "gubitka težine" (engl. "Weight Loss Method") metala. Kada bi se morska voda deoksigenirala na manje od 5 µg L<sup>-1</sup>, brzina korozije čelika u morskoj vodi bi se drastično smanjila. Utjecaj otopljenog kisika u morskoj vodi na aluminij je nešto drukčiji. Otopljeni kisik zapravo pomaže ojačati zaštitni sloj  $Al_2O_3$  na aluminiju [1].

#### 2. 5. 5. Karbonatni sustav

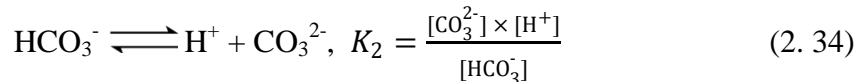
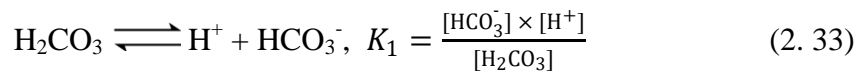
Karbonatni sustav je primarni puferski sustav koji kontrolira pH vrijednost morske vode i time određuje reaktivnost većine kemijskih spojeva i krutih tvari. Osim toga, karbonatni sustav oceana djeluje kao regulator ciklusa ugljikovog dioksida između oceana i atmosfere te igra ključnu ulogu u kontroliranju parcijalnog tlaka ugljikovog dioksida u atmosferi, koji pak sudjeluje u regulaciji temperature planete. Uslijed primarne proizvodnje, parcijalni tlak ugljikovog dioksida u površinskim vodama se smanjuje zbog čega se pospješuje difuzija  $CO_2$  iz zraka u vodu. Ovaj fenomen poznat je i pod nazivom

“biološka pumpa”. S porastom dubine, snižava se temperatura vode, a povećava tlak, zbog čega se povećava topljivost  $\text{CO}_2$  i karbonata. Prinos/donos karbonata uravnotežen je s njihovim otapanjem zbog čega ne dolazi do akumulacije karbonata. Iako se na ovaj način uklanja  $\text{CO}_2$  iz atmosfere, zbog brzine miješanja mora, taj proces traje stotinama godina. Odnos udjela dušika, kisika i ugljikovog dioksida u zraku iznosi 630:240:1, dok je u moru taj odnos znatno manji i iznosi 28:19:1 [55].

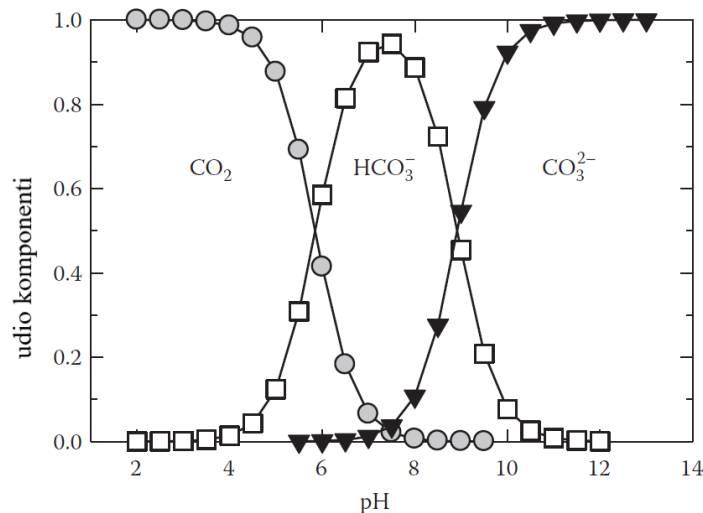
U usporedbi s dušikom i kisikom, topljivost ugljikovog dioksida u vodi je znatno bolja iz razloga što ugljikov dioksid reagira s vodom prema sljedećoj reakciji:



Nastala ugljična kiselina, pak disocira u dva stupnja:



Kemijske ravnoteže među ovim vrstama u morskoj vodi opisuju se prividnim konstantama,  $K_1$  i  $K_2$ . Slika 10 pokazuje relativnu prisutnost tri karbonatne vrste u morskoj vodi u ovisnosti o pH vrijednosti. Pri  $\text{pH} = \text{p}K_1$  koncentracije  $\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) i  $\text{HCO}_3^-$  su jednake, a pri  $\text{pH} = \text{p}K_2$  koncentracije  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  su jednake. Budući da je poznato da pH površinskih voda iznosi oko 8,2, jasno je da je pri toj pH vrijednosti dominantna karbonatna vrsta  $\text{HCO}_3^-$  [55].



Slika 10. Udio komponenti ugljične kiseline u ovinosti o pH vrijednosti [56].

Ugljična i borna kiselina su najkoncentriraniji proton donori u morskoj vodi bogatoj kisikom, dok su njihove konjugirane baze najkoncentriraniji proton akceptori. Razlog toga je što su njihove  $pK$  vrijednosti blizu  $pH$  morske vode. Kada je  $pK$  slabe kiseline jednak  $pH$  vrijednosti otopine, koncentracije protoniranog i deprotoniranog oblika kiseline su jednake i u tom području pufer ima najveći kapacitet.

Iako su oceani veliki pufer, ljudsko djelovanje moglo bi pomaknuti kemijske ravnoteže i negativno djelovati na kemijsku ravnotežu koja se u oceanima održava milijunima godina. Izmjena  $pH$  ravnoteže morskog sustava može imati štetan učinak na morsku floru i faunu, ali i različite infrastrukture i materijale.  $pH$  vrijednost sustava općenito utječe na korozijsko ponašanje metala, jer se s povećanjem  $pH$  vrijednosti, redoks potencijal metala pomiče prema pozitivnijim vrijednostima. Brzina rasta oksidnog filma aluminijske i aluminijevih legura u morskoj vodi s vremenom opada i doseže graničnu debljinu koja ovisi o temperaturi, sadržaju kisika, prisutnim ionima i  $pH$  vrijednosti morske vode. U morskoj vodi se ovaj spontano formirani zaštitni film razgrađuje, a njegovo obnavljanje i rast usporavaju kloridni ioni [1].  $pH$  vrijednost okoline ima snažan utjecaj na nastali vanjski zaštitni sloj. S povećanjem  $pH$  vrijednosti otopine, povećava se topljivost aluminijevog hidroksida u zaštitnom sloju. Visoka topljivost aluminijevog hidroksida pri  $pH > 7,5$  smanjuje stabilnost zaštitnog filma te se na ovaj način povećava vjerojatnost za lokaliziranu koroziju [57]. Kod čelika se brzina korozije s povećanjem  $pH$  vrijednosti smanjuje [58]. Visokolegirani čelici pokazuju visoku korozijsku postojanost u kiselim sredinama (gdje se željezo slabo ili nikako pasivira), zahvaljujući prisutnosti pasivnog oksidnog filma bogatog kromom [1]. Povećanje  $pH$  vrijednosti dovodi do povećanja debljine pasivnog filma i povećanja udjela željeza u oksidu jer je oksid željeza stabilniji u lužnatim otopinama. Ako je nastali sloj kompaktan, metal je u pasivnom stanju pa mnogo sporije korodira nego u aktivnom stanju (bez sloja), a njegov stacionarni potencijal u elektrolitima postaje 0,5-2,0 V plemenitiji [58].

Mehanizmi redoks procesa u morskoj vodi prilično su složeni i u velikoj mjeri ovise o  $pH$ , koncentraciji otopljenih plinova, temperaturi i salinitetu morske vode. Prisutnost elemenata u morskoj vodi povoljan je uvjet za biološku aktivnost i opstanak mikroorganizama. Pojedini su mikroorganizmi sposobni rasti na površini metala izloženog morskoj vodi, te na taj način izravno ili neizravno usporiti ili ubrzati procese korozije. Metabolički produkti lučenja mogu biti korozivni i omogućiti prilagodbu mikroorganizama na nove uvjete okoliša i dobivanja energije [4].

## 2.6. Mikrobiološki izazvana korozija

Iako su 1830-ih, bakterije koje oksidiraju željezo, bile među prvim opisanim bakterijama koje sudjeluju u fundamentalnim geološkim procesima [59], tek u ranim fazama dvadesetog stoljeća znanstvenici po prvi put povezuju djelovanje bakterija s korozivnim procesima metala [60]. Mikrobiološki izazvana korozija (engl. Microbiologically influenced corrosion, MIC) postaje rasprostranjena i prihvaćena činjenica u znanstvenim krugovima 60-ih godina prošlog stoljeća [61]. Narednih nekoliko desetljeća, istraživanje MIC sporo napreduje. Jedan od razloga mogle bi biti poteškoće u opisivanju i kultiviranju mikroorganizama koji izravno degradiraju površinu metala. Razumijevanje složenijih interakcija između mikroorganizama i metala napreduje 80-ih godina prošlog stoljeća [62-66]. Međutim, zadnjih nekoliko desetljeća, znanost i tehnologija su dramatično uznapredovale u pogledu razumijevanja različitih kemijskih i bioloških procesa, zbog čega se pojedini mehanizmi korozije i biokorozije mogu opisati na molekularnoj razini [67]. Ispod površine biofilma može doći do lokalnog koncentriranja korozivnih metabolita što uzrokuje metabolitičku MIC. S druge strane, biofilm elektrone može dobavljati iz metala putem ekstracelularnog elektronskog prijenosa (engl. extracellular electron transfer, EET) [68]. Tijekom respiracije, mikroorganizmi koriste elektrone dobivene oksidacijom elektron donora, za redukciju konačnog elektron akceptora kao što je primjerice sulfat za sulfat reducirajuće bakterije (engl. sulphate reducing bacteria, SRB) ili nitrat za bakterije koje reduciraju nitrat (engl. Nitrate reducing bacteria, NRB) [69]. Nitrat je snažniji elektron akceptor ( $E^\circ = 749$  mV vs. SHE) od sulfata ( $E^\circ = 217$  mV vs. SHE) [70] što upućuje na to da su NRB termodinamički povoljne i za MIC metala koji su manje reaktivni od Fe [68].

MIC dovodi do ozbiljnih sigurnosnih nesreća i velikih ekonomskih gubitaka te je rastući globalni problem [71]. S obzirom da je potražnja za čelikom koji se koristi kao konstrukcijski materijal u morskom okolišu u stalnom porastu i da je 20% korozije čelika u morskom okolišu izazvano mikrobiološkim putem [2], potrebno je obratiti posebnu pozornost na prevenciju i kontrolu štete koju mogu prouzročiti mikroorganizmi. MIC je stalni problem koji ometa razvoj opreme za dubokooceansku eksploataciju i podvodno istraživanje mora. Pomorska energija, istraživanje dubokog mora, pomorske luke i druge infrastrukturne konstrukcije zahtijevaju izgradnju velikog broja morskih platformi, plovila, cjevovoda, dubokomorskih oprema za skladištenje, obalnih objekata prilikom čega se koriste različite vrste čelika koje posjeduju dobra mehanička i kemijska svojstva u

anaerobnim i anoksičnim uvjetima. Osim toga MIC može biti u sinergiji s ostalim ekološkim čimbenicima te prouzrokovati fizičke štete (pr. abrazija, kavitacija, erozija). Posljedično, nastaju destruktivne štete na morskim objektima, uključujući napetosnu koroziju (eng. stress corrosion cracking, SCC) i povećanu krhkost materijala [5].

Mikroorganizmi koji sudjeluju u MIC procesima u morskom okolišu uključuju:

- gljive,
- arheje,
- alge
- i razne bakterije.

Budući su sulfati široko rasprostranjen elektron akceptor u morskom okolišu, postoji obilje bakterija koje se mogu razvijati na čeliku i sudjelovati u vodenom ciklusu sumpora i željeza, u kojem neke korozivne bakterije mogu promijeniti katodne/anodne reakcije na površini čelika. Prema elementarnim i metaboličkim karakteristikama, razne skupine morskih bakterija koje sudjeluju u biokoroziji mogu se podijeliti na:

- sulfat-reducirajuće bakterije (SRB – sulfate-reducing bacteria),
- bakterije koje oksidiraju sumpor (SOB – sulfur-oxidizing bacteria),
- bakterije koje reduciraju željezo (IRB – iron-reducing bacteria),
- bakterije koje oksidiraju željezo (IOB – iron-oxidizing bacteria),
- bakterije koje proizvode kiselinu (APB – acid-producing bacteria),
- bakterije koje proizvode sluz (SPB – slime-producing bacteria) itd.

Čelik ima jedinstveni učinak na MIC u morskom okolišu zbog visokog udjela Fe koji, ne samo da služi kao supstrat mikrobiološkim zajednicama, već sudjeluje u kruženju tvari i određenom metabolizmu energije bakterija. Neki znanstvenici predložili su mehanizme korozije SRB koji se odnose na metabolizam željeza u čeličnim materijalima:

- model kružnog ciklusa vodika,
- klasičnu katodnu depolarizaciju i
- Fe / FeS galvansku spregu [72].

U morskom okolišu MIC čeličnih materijala rezultat je niza elektrokemijskih reakcija uzrokovanih formiranjem biofilmova koji sadrže mikroorganizme i izvanstanične polimerne tvari (extracellular polymeric substances, EPS). pH, otopljeni kisik, koncentracija iona i organski sadržaj u biofilmu različiti su od onih u morskoj vodi. Metalna podloga je u izravnom kontaktu s biofilmom, pa metabolička aktivnost

mikroorganizama unutar biofilma kontrolira strukturnu morfologiju sloja hrđe i brzinu elektrokemijske reakcije na površini metala [72].

EPS posjeduje veliku elektronegativnost i uglavnom sadrži dosta biomolekula, tako da mogu selektivno “kelatirati” katione na površini čelika [73]. Kao rezultat, EPS može djelovati kao prijenosnik elektrona između biofilma i metala. Redoks reakcija će uzrokovati depolarizaciju katode i na taj način ubrzati koroziju kada se pojavi prikladan elektron akceptor [2]. Istovremeno, mnoga istraživanja otkrivaju da mikroorganizmi/biofilmovi nisu samo uzročnici korozije metala, već pojedine vrste mogu spriječiti ili inhibirati korozijske procese. Takva pojava naziva se inhibicija mikrobiološki izazvane korozije (eng. microbiologically influenced corrosion inhibition, MICI)

Većina istraživanja fokusirana na MICI su izvedena na jednoj vrsti bakterija koja je stvorila aerobni biofilm: *Pseudomonas spp.*, *Shewanella spp.*, ili fakultativnom anaerobnom biofilmu (*Escherichia coli*) koji može rasti na čelicima u laboratorijskim uvjetima. Stoga trenutno nema jasnog zaključka o vezi između mikrobiološke zajednice i MIC/MICI.

Neki uspješni eksperimenti ukazali su na sljedeća dva mehanizma MICI:

- zaštitni biofilm sadrži bakterije čiji metabolička aktivnost smanjuje reakcije korozije
- ili mikrobiološki inducirano taloženje spojeva na površinu metala koji štite materijale od korozije.

Budući je potvrđeno da željezo ima važnu ulogu u energetske metabolizmu bakterija koje izazivaju koroziju metala, interakcija supstrata i korozivnog biofilma značajno je utjecala na istraživanja korozije metalnih materijala, posebno željeznih legura.

### **2. 6. 1. *Pseudomonas aeruginosa***

*Pseudomonas aeruginosa* je gram-negativna, štapičasta, široko rasprostranjena kozmopolitska vrsta. Dobro raste na 25 °C do 37 °C, a njezina sposobnost rasta na 42 °C pomaže je razlikovati od mnogih drugih vrsta *Pseudomonas*. Zbog visoke otpornosti prema agresivnim uvjetima može se pronaći u više ekoloških niša poput vode (uključujući i destiliranu vodu), zemlje, biljaka, životinja. Preživljava u vlažnim sredinama, poput slavina, perilica za rublje itd. U određenim okolnostima, *P. aeruginosa* može biti značajan

patogeni čimbenik teških i često oportunističkih infekcija kod ljudi. Obično inficira dišne i mokraćne puteve, uzrokuje infekcije krvi i najčešći je uzrok infekcija uzrokovanih opeklinama, dermatitisa u toplim bazenima i infekcija vanjskog uha (poznatog kao plivačko uho). Najčešći je kolonizator medicinskih uređaja (kateteri, raspršivači, ovlaživači), zbog čega uzrokuje bolničke infekcije, kao što su pneumonija povezana s ventilatorom, meningoencefalitis i sepsa [74].

*P. aeruginosa* je aerobna i fakultativno anaerobna bakterija, štapićastog oblika. Stanice su pokretne pomoću najčešće jedne, subpolarno postavljene flagele, dok veličina promjera stanice varira od 0,5  $\mu\text{m}$  do 1,0  $\mu\text{m}$ , kao i 1,5  $\mu\text{m}$  do 5,0  $\mu\text{m}$  [75]. Pored flagele, na površini stanice nalaze se i polarno postavljene fimbrije tj. pili. Pili su kod *P. aeruginosa* široki 6 nm i služe za prijanjanje stanica za različite površine. Formacija pilusa je genetički vrlo kompleksna i ovisi o 30 gena. Kolonije koje formira *P. aeruginosa* koja posjeduje pile su neravne i hrapave, za razliku od mutantnih sojeva bez pila, čije su kolonije glatke. Stanični omotač sastoji se od vanjske membrane i unutarnje citoplazmatske membrane između kojih se nalazi sloj peptidoglikana. Na vanjskoj membrani nalazi se mali broj velikih porina (kanali ispunjeni vodom) koji omogućavaju prolazak hranjivih tvari. Dvije vrste proteina su direktno povezani sa vanjskom membranom: proteini vanjske membrane (OMP) i lipoproteini. OMP proteini imaju širok spektar funkcija poput transporta molekula preko membrane, enzimatske aktivnosti i adhezivnost stanica na različite površine. Stanicu *P. aeruginosa* okružuju četiri vrste šećera: alginati, egzopolisaharid PSL i dvije vrste lipopolisaharida (LPS). Alginati i egzopolisaharid formiraju želatinoznu masu oko stanice koja ima vrlo važnu ulogu u formiranju biofilma i intracelularnom preživljavanju [74].

Genom *P. aeruginosa* je veličine između 6 i 7 Mbp i posjeduje jedan okrugli kromosom kao i više plazmida koji su odgovorni za patogenost bakterije [76]. Tako je pokazano da *P. aeruginosa* soj PAO1 posjeduje 6,3 miliona parova baza i predstavlja jedan od najvećih genoma bakterije. S obzirom na svoju veličinu *P. aeruginosa* sadrži i najveći udio regulacijskih gena odgovornih za katabolizam i transport organskih tvari.

Kako je već spomenuto, *P. aeruginosa* je aerobna bakterija, ali se može razvijati i pri niskoj koncentraciji kisika ili potpuno anaerobno. U slučaju da se kolonija razvija u anaerobnoj sredini, umjesto kisika, kao krajnji elektron akceptor koristi se nitrat ili arginin. Većina sojeva *P. aeruginosa* proizvodi jedan ili više pigmenata, uključujući piocijanin (plavo-zeleni), pioverdin (žuto-zeleni i fluorescentni) i piorubin (crveno-smeđi). Ove

molekule također mogu djelovati kao elektron medijatori te omogućiti rast kolonije u hipoksičnim ili anoksičnim uvjetima.

Poznato je da određeni sojevi ove patogene bakterije mogu kolonizirati metalne površine u različitim uvjetima i promijeniti elektrokemijska svojstva metala. Nastali biofilm djeluje štetno na metalnu podlogu, koje uslijed stvaranja mikro-okruženja može uzrokovati fizičku degradaciju, odnosno propadanje metala [77]. Dosadašnja istraživanja ukazuju na to da je *P. aeruginosa* nitrat reducirajuća bakterija te da može ubrzati procese korozije legura u morskom okolišu, izvanstaničnim prijenosom elektrona (extracellular electron transfer - EET) ili destrukcijom pasivnog filma metala [78].

### 2. 7. Zaštita metala od korozije

Stalni gospodarski rast, razvoj industrije, povećanje proizvodnje i potrošnje sve više zagađuje i destabilizira okoliš i iscrpljuje obnovljive, a pogotovo neobnovljive prirodne resurse. Zaštita okoliša postala je predmetom sve većeg zanimanja i postaje sve jasnije kako je čišćenje okoliša skuplje od sprječavanja njegova zagađenja. Sve to je doprinijelo da se problemu zaštite okoliša danas prilazi mnogo ozbiljnije i sustavnije.

Korozija i okoliš u kojem se odvija međusobno su povezani procesi i utječu jedno na drugo. Budući je primjena metala vrlo raširena, samim time su i posljedice korozije raširene i vrlo raznolike. Mehanizam procesa korozije ovisi o mnogim parametrima okoliša pa tako i o njegovom zagađenju. Također, produkti korozije, kao i svi postupci za sprječavanje korozije utječu na okoliš. Ako materijali nisu adekvatno zaštićeni od djelovanja korozije, to može dovesti do narušavanja kvalitete konstrukcije, mogućih visokih troškova za održavanje, popravak ili zamjenu, a i prouzrokovati opasnost za živote ljudi i zagađenje okoliša. Posljedica korozije je otpuštanje iona metala, koji dospijevanjem u tlo mogu opteretiti podzemne vode (a time i pitku vodu), kao i površinske vode. Na taj način se zagađuju prirodna staništa živih organizama, dolazi do poremećaja u hranidbenim lancima i čovjek se izlaže pojačanom unošenju metala u organizam. Ozbiljan problem predstavlja i skladištenje opasnih tvari, čije istjecanje zbog korozijskih oštećenja može imati ogromne posljedice na ljude i okoliš. Jedan od vrlo čestih načina zaštite metala od korozije je postupak galvanizacije metala. Na ovaj način se metal koji je podložan koroziji elektrolitičkim postupkom prevlači slojem drugog metala koji ga štiti. Postupci galvanizacije poznati su pod nazivima: kromiranje, niklovanje, pobakrivanje,



pocinčavanje, pozlaćivanje. Materijal se također može zaštititi i raznim plastičnim i gumenim prevlakama, kao i bojama i lakovima [15]. Međutim, i postupci zaštite od korozije su potencijalni zagađivači okoliša. Neke metode zaštite od korozije baziraju se na toksičnim i kancerogenim materijalima kao što su kromati, natrijev nitrit, klorirani ugljikovodici koji direktno ugrožavaju okoliš i zdravlje ljudi.

### 2.7.1. Inhibitori korozije

Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije metala. U okviru metoda zaštite od korozije inhibitori zauzimaju posebno mjesto i po specifičnosti zaštite i po raširenosti primjene. Inhibitori korozije su tvari koje dodane u maloj količini u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala [79].

Prilikom odabira inhibitora treba voditi računa o metalu koji se štiti, o okolini i uvjetima u kojim se metal nalazi (temperatura, tlak, protok, itd.), djelotvornosti, raspoloživosti, toksičnosti i ekonomičnosti inhibitora [7].

Nedostatak brojnih djelotvornih inhibitora korozije i biokorozije je njihova toksičnost. Iako se koriste u niskim koncentracijama, njihova široka primjena u industrijskim procesima nameće potrebu zamjene toksičnih inhibitora novim, ekološki prihvatljivijim inhibitorima korozije i biokorozije metala. Ekološka prihvatljivost znači da nisu toksični za ljude, kao ni za organizme s kojima će biti u doticaju, te da su biorazgradivi. U nedavnoj prošlosti korišteni su vrlo djelotvorni inhibitori korozije (kao što su Cr(VI), arsenovi oksidi, nitriti) za koje je u međuvremenu dokazano da su toksični, zbog čega su zabranjeni za upotrebu. Stoga se danas intenzivno traga za novim inhibitorima visoke djelotvornosti koji bi bili ekološki prihvatljivi. Zaštita od korozije i biokorozije omogućuje dulje korištenje materijala kao i raznih konstrukcija što znači stvaranje manje otpada i trošenje manje energije za njegovu sanaciju kao i za gradnju novih objekata.

#### *Klasifikacija inhibitora*

Brojne su metode klasifikacije inhibitora, ali niti jedna od njih nije cjelovita jer se uzajamno ne isključuju i jer nema uvijek generalne suglasnosti u vezi svrstavanja inhibitora u pojedine grupe. Neke od glavnih klasifikacija su prema sastavu i svojstvima, prema sigurnosti i prema mehanizmu djelovanja.

Prema sastavu i svojstvima inhibitori se mogu svrstati u više kategorija:

- anorganski i organski
- alkalni i neutralni
- hlapljivi i nehlapljivi
- oksidirajući i neoksidirajući i dr.

Prema mehanizmu djelovanja inhibitori mogu biti:

- anodni (inhibiraju anodnu reakciju)
- katodni (inhibiraju katodnu reakciju)
- mješoviti (inhibiraju oba procesa).

**Anodni inhibitori** stvaraju na anodnim mjestima tanke filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako čine barijeru koja izolira temeljni metal. Stvoreni filmovi su debljine nekoliko nanometara. Funkcija anodnih inhibitora je i održavanje, obnavljanje ili pojačanje prirodnog oksidnog filma koji se već nalazi na metalima i legurama. Kod anodnih inhibitora treba naročito voditi računa o njihovoj koncentraciji, jer pri određenoj nižoj koncentraciji stimuliraju neke oblike korozije pa su stoga klasificirani kao “opasni” i “nesigurni” inhibitori. Osim intenziteta korozije u sustavu u koji je dodan anodni inhibitor u nedovoljnoj koncentraciji, mijenja se i vrsta korozije, te opća korozija prelazi u lokaliziranu koroziju (pitting). Kritična koncentracija pri kojoj je inhibitor djelotvoran ovisi o prirodi i koncentraciji agresivnih iona. Anodni inhibitori smanjuju brzinu korozije zbog smanjenja brzine prijelaza metalnih iona u otopinu ili zbog smanjenja anodne aktivne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova.

**Katodni inhibitori** koče katodni proces na način da djeluju ili na reakciju izdvajanja vodika ili na reakciju redukcije kisika. U primjeni ove metode zaštite od korozije postoji opasnost da adsorbirani vodikov atom, koji je spriječen da se oslobodi kao plin, može difundirati u metalnu rešetku što povećava osjetljivost na pucanje (po granicama kristalita) i uzrokuje tzv. vodikovu bolest ili vodikovu krhkost. Katodni inhibitori uglavnom stvaraju gelu slične, vidljive filmove koji slabije prijanjaju i kompaktniji su od filmova anodnih inhibitora. U usporedbi s anodnim inhibitorima, katodni inhibitori ekvivalentnih koncentracija su znatno manje djelotvorni. Katodni inhibitori se općenito smatraju “sigurnim” jer ne uzrokuju mjestimičnu koroziju.

*Mješoviti inhibitori* su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Mogu se adsorbirati na dva načina, fizikalnom i kemijskom adsorpcijom. Djelotvornost ovih inhibitora ovisi o:

- vrsti i veličini metalne površine na kojoj su adsorbirani,
- sastavu i strukturi organskog spoja,
- gustoći elektronskog naboja molekule,
- prirodi funkcionalnih grupa spoja i
- veličini adsorbirane molekule.

### 2.7.2. *Artemisia annua* L.

Slatki ili mirisni pelin (*A. annua*) je jednogodišnja biljka koja pripada porodici glavočika *Asteraceae* (*Compositae*), i rodu *Artemisia*. Karakteriziraju ga velike metlice malih, kuglastih, glavica (promjera 2-3 mm) s bjelkastim omotačima i listovima koji nestaju nakon razdoblja cvatnje. Cvjetovi su cjevasti, obojeni žuto, stabljika je uspravna, razgranata, do 150 cm visine, dok je sjeme jakog, kamilici sličnog mirisa [79].

*Artemisia* je primjer široko rasprostranjene biljke i obuhvaća preko 500 vrsta koje su rasprostranjene svugdje u svijetu osim na Antarktici. Lako se prilagođava okolišu i raste na svim nadmorskim visinama [80, 81]. Smatra se da *Artemisia annua* L. potječe iz Kine, te da je u Europi i Sjevernoj Americi naturalizirana tijekom godina. Ova biljka nalazi se u herbarijima Republike Srbije i Republike Bosne i Hercegovine (*A. annua*; BEOU, SARA:42554-42562), a u Republici Hrvatskoj zabilježena je u Donjem Miholjcu uz nasip rijeke Drave [82]. Varijacije sjemena danas su prilagođene uzgoju na manjim zemljopisnim širinama, tako da se *A. annua* uspješno uzgaja i u tropima [81].

Zanimanje za biljku vuče korijene iz azijske tradicionalne medicine, gdje se već stotinama godina prešani sok ili čaj pripremljen od *A. annua* koristi u tretiranju simptoma malarije i vrućice [83]. Tako današnja farmakopeja Narodne Republike Kine službeno navodi *A. annua* kao lijek za vrućicu i malariju, gdje se preporučuje konzumiranje doze od 4.5-9 g suhe tvari pripremljene u obliku čaja [84]. Kemija biljke opsežno se proučavala, što je dovelo do identifikacije više od stotinu sekundarnih metabolita. Uglavnom je riječ o seskviterpenoidnim sastojcima koji uključuju veliki broj seskviterpenskih laktona koji su jedinstveni za *A. annua*. Među njima je posebna pozornost usmjerena na artemisinin, endoperoksid - seskviterpenski lakton koji se nalazi u žljezdanim trihomima nadzemnog

dijela biljke [85, 86]. Artemisinin je glavna aktivna komponenta slatkog pelina koja učinkovito uništava parazite *Plasmodium* u krvi i do danas nije pronađen niti u jednoj drugoj biljnoj vrsti [87]. Za otkriće artemisinina, zaslužna je kineska farmaceutska kemičarka i malariolog Tu Youyou, kojoj je 2015. za ovu zaslugu uručena Nobelova nagrada. Njegovo antimalarično djelovanje povezano je s jedinstvenom prstenastom strukturom 1,2,4-trioksana. Antimalarijska učinkovitost artemisinina značajno se poboljšava u kombinaciji s drugim spojevima prisutnih u *A. annua* kao što su terpeni, flavonoidi, fenolne kiseline i polisaharidi [88]. Osim dobro okarakterizirane uloge kao prvog lijeka protiv malarije, artemisinin i njegovi derivati dobili su povećanu pozornost zbog drugih potencijalnih farmaceutskih učinaka, koji uključuju antivirusne, antiparazitske, antifungalne, protuupalne i antikancerogene aktivnosti [89]. Tako eterično ulje *A. annua* dokazano djeluje antibakterijski protiv gram-pozitivnih bakterija (*Enterococcus*, *Streptococcus*, *Staphylococcus*, *Bacillus* i *Listeria spp.*) i gram-negativnih bakterija (*Escherichia*, *Shigella*, *Salmonella*, *Haemophilus*, *Klebsiella* i *Pseudomonas spp.*) te antifungalno protiv drugih mikroorganizama (*Candida*, *Saccharomyces* i *Aspergillus spp.*) [81].

Istraživanja o bogatom profilu aktivnih komponenti ekstrakta *A. annua* te njihovom antivirusnom i antibakterijskom djelovanju ponovno se populariziraju za vrijeme pandemije COVID-19. Nair i sur. [90] otkrili su da ekstrakti *A. annua* inhibiraju infekciju SARS-CoV-2, a antivirusno svojstvo pripisali su kombinaciji aktivnih tvari koje blokiraju virusnu infekciju [90]. Sinergistički utjecaj glavnih komponenti *A. annua* može spriječiti pričvršćivanje SARS-CoV-2 na stanicu domaćina, fuziju membrana, ulazak virusa u stanicu domaćina, te spriječiti proces transkripcije kao i replikaciju virusa u stanici domaćina. Ostala istraživanja upućuju na to da artemisinin posjeduje inhibicijska svojstva protiv proteina domaćina koronavirusa, uključujući 3CLPRO, S protein, N protein, E protein, katepsin-L, helikaza protein, nsp3, nsp10, nsp14, nsp15 i GRP78 receptor [91].

Unatoč golemoj geografskoj raznolikosti, među biljkama *Artemisia annua* nema gotovo nikakvih morfoloških razlika. Međutim, uočene su jasne razlike u kemijskom sastavu i zdravstvenim prednostima biljaka *Artemisia annua* ovisno o njihovom geografskom položaju [92, 93]. Kemijski sastav i biološka svojstva vodenih ili alkoholnih ekstrakata *Artemisia annua* mogu značajno varirati ovisno o zemljopisnom podrijetlu, upotrijebljenom biljnom materijalu i načinu obrade, za razliku od kemijskog sastava eteričnog ulja, koji se razlikuju neznatno [93, 94]. Glavne aktivne komponente eteričnog ulja dobivene iz nadzemnog dijela biljke uglavnom su monoterpeni, i to 1,8-cineol,  $\alpha$ - i  $\beta$ -

pinen, kamfen, borneol, kamfor, karvon, limonen,  $\alpha$ -terpinen i mirtenol, te više od 30 identificiranih seskviterpena od kojih su najvažniji artemisinin, arteannuin B i artemizinska kiselina [93, 94]. Kemijske komponente identificirane u vodenom i etanolnom ekstraktu slatkog pelina uglavnom uključuju veliki broj polifenolnih spojeva poput fenolnih kiselina (kininska i kafeinska kiselina) i flavonoida (luteolin, kvercetin, rutin, apigenin, izorhamnetin, kemferol, mearnsetin, artemetin, kasticin, krizosplenetin, krizosplenol D, cirsilineol, eupatorin) [95-99]. Carbonara i sur. [98] analizirali su kemijski sastav infuzije čaja *A. annua* uzgojene na području talijanske provincije Monteroni di Lecce. Čaj od *A. annua* pripremljen je infuzijom nadzemnih dijelova biljke u vodi u vremenskim periodima od 1, 24 i 48h. Glavne komponente vodenog ekstrakta bile su fenolne tvari poput mono-kafeoil- i mono-feruloil- kininske kiseline, di-kafeoil di-feruloil-kininske kiseline te flavonoidi čija se količina neznatno razlikovala u tri različita ekstrakta. Ekstrakti u manje polarnim ili nepolarnim otapalima rezultirali su drukčijim sastavom bez prisutnosti fenola i znatno nižom koncentracijom artemisinina.

## 2. 8. Pregled literature

MIC željeza i njegovih legura uzrokuje veliki broj oštećenja na opremi i infrastrukturi u mnogim okruženjima uključujući industriju nafte i plina [100], vodovodne sustave [101], medicinske uređaje [102], morski okoliš [103], skladišta nuklearnog otpada [104] i zrakoplovne sustave goriva [105]. MIC također može djelovati u interakciji s drugim korozivnim procesima kao što su pukotinska korozija [104], korozija ispod naslaga [106] i pucanje uslijed stres-korozije [107]. Ugljični čelik naširoko se koristi kao materijal za cjevovode u mnogim industrijama. Kvarovi na cjevovodima mogu dovesti do velikih ekonomskih gubitaka i ozbiljne štete za okoliš. Općenito je prihvaćeno da je uzrok curenja plinovoda Trans-Alaska iz 2006. upravo MIC, što je dovelo do velikih ekonomskih gubitaka i ekoloških problema [108]. Dosadašnja istraživanja upućuju na to da nehrđajući čelici nisu imuni na MIC rupičastu koroziju [109, 110].

Tradicionalne mjere zaštite Fe i njegovih legura od MIC uključuju upotrebu biocida [100]. Međutim, većina biocida nije biorazgradiva i može uzrokovati promjene u ekosustavima, dok oksidirajući biocidi mogu oštetiti metalnu opremu. Druga mjera zaštite podrazumijeva kloriranje kao metoda za kontrolu biofilmova u vodovodima zbog niske cijene i izvrsne učinkovitosti [111]. Klor može deaktivirati mikroorganizme reakcijom s

organskim komponentama unutar biofilma [112]. Osim toga, klor može reagirati s EPS-om što uništava strukturu biofilma [112]. Budući se radi o oksidirajućem biocidu, visoka koncentracija klora nije poželjna jer uzrokuje koroziju opreme i nakon ispuštanja može biti štetna po okoliš [113]. Neoksidirajući biocidi kao što su tetrakis(hidroksimetil)fosfonijev sulfat, glutaraldehid, izotiazolin i kvaterne amonijeve soli također se koriste u vodovodima [114, 115].

Iako je većina istraživanja o koroziji metala povezana s mikroorganizmima usredotočena na materijale na bazi željeza, mikroorganizmi također mogu utjecati na elektrokemijska svojstva drugih metala. Dosadašnja istraživanja ukazuju na to da su aluminijske legure podložne mikrobiološkoj izazvanoj koroziji, međutim, po našem saznanju, još uvijek nema objavljenih rezultata o utjecaju bakterije *P. aeruginosa* na koroziju aluminijske legure 5083 u morskom okolišu.

Guan i sur. [116, 117] potvrdili su istraživanja Liu i sur. [118, 119] koji su mehanizam mikrobiološke korozije aluminijske legure, tip 5052 izazvane sulfat reducirajućim bakterijama (SRB) u morskom okolišu opisali teorijom katodne depolarizacije. SRB su anaerobni mikroorganizmi sposobni trošiti vodik  $H_2$  nastao tijekom katodnih reakcija. Učinkovito uklanjanje  $H_2$  smanjuje lokalni parcijalni tlak što rezultira depolarizacijom elektrode uslijed koje se omogućuje nastavak otapanja aluminijske legure. Propadanje pasivnog filma kao i lokalizirano trošenje metala potpomognuto je i agresivnim ionima poput kloridnih iona koji su prisutni u morskom okolišu ili hranjivom mediju [116-17, 119].

Leitz i sur. istraživali su utjecaj bakterije *P. aeruginosa*, soj SG81 na čisti aluminijski površinski sloj optičkom tehnikom baziranoj na rezonanciji plazmona s promatrane površine (engl. surface plasmon resonance - SPR) u protočnoj ćeliji. Rezultati su ukazali na to da *P. aeruginosa* ubrzava brzinu korozije aluminijske legure u hranjivom mediju koji sadrži organske tvari, ali ne i u mediju koji sadrži samo anorganske soli. Ubrzanje korozijskih procesa pripisano je proizvodnji izvanstaničnih polimernih tvari (EPS) od strane *P. aeruginosa* [120].

Rad Armon i sur. u kojem je elektrokemijskim i optičkim tehnikama proučavan utjecaj bakterije *Pseudomonas fluorescens* P17 na koroziju aluminijske legure 5052 u fosfatnom puferu, pokazao je da se maksimalna adsorpcija bakterijskih stanica na površinu metala događa u području potencijala od -0,5 V do 0,5 V u odnosu na standardnu kalomel elektrodu [121].

Kako konvencionalne zaštite aluminijskih legura od korozije i MIC poput višeslojnih premaza na bazi kromata imaju visoku cijenu, te stvaraju otpad koji je opasan

za okoliš, drugi dio istraživanja fokusiran je na zaštitu aluminijevih legura od MIC ekološki prihvatljivijim sol-gel premazima. Tako su Vejar i sur. sintetizirali hibridni sol-gel premaz na bazi polimera koji posjeduje antibakterijska svojstva protiv *P. aeruginosa*. Glavna razlika između tri prekurzora bila je duljina alifatskog lanca jednog od supstituenata. Elektrokemijska istraživanja pokazala su da premazi inhibiraju mikrobiološku koroziju AA2024-T3 aluminijeve legure izazvanu bakterijom *P. aeruginosa* u kloridnom mediju, te je inhibitorno svojstvo pripisano antibakterijskim i hidrofobnim svojstvima polimernih filmova [122]. Gonzalez i sur. sintetizirali su pak hibridne polimere tipa silanola, modificiranih nanočesticama srebra i inkapsuliranim sa SiO<sub>2</sub> koji su pokazali dobra svojstva u zaštiti 2024-T3 aluminijeve legure od mikrobiološke korozije izazvane bakterijom *P. aeruginosa*. I u ovom slučaju, zaštitno i antibakterijsko svojstvo sintetiziranog materijala pripisano je smanjenju hidrofobnosti površine metala nakon stavljanja premaza [123].

Sva navedena istraživanja ukazuju na to da su aluminijeve legure osjetljive na MIC izazvan *P. aeruginosa*, no većina istraživanja daje oskudan uvid u mehanizme MIC aluminijske u prisutnosti bakterije *P. aeruginosa*. Istraživanja o zaštiti aluminijevih legura od MIC za sada su fokusirana na sol-gel polimerne premaze, te nema objavljenih rezultata o utjecaju biljnih ekstrakata na MIC aluminijske i njegovih legura. Međutim, istraživanja o utjecaju biljnih ekstrakata na koroziju aluminijevih legura bez prisutnosti bakterija su prilično opsežna [6].

Biljni ekstrakti ispituju se kao obnovljivi, zeleni inhibitori korozije jer se polifenolni spojevi prisutni u ekstraktu mogu adsorbirati na površinu metala preko elektronegativnih heteroatoma sa slobodnim elektronskim parovima, poput funkcionalnih skupina koje sadrže atome O, N, S, što može povećati otpor zaštitnog filma i smanjiti kemijsku reaktivnost površine metala/legure izložene atmosferskom ili otopljenom kisiku u različitim okruženjima [6, 124]. Stoga je inhibitorno svojstvo biljnih ekstrakata usko povezano sa sadržajem polifenola u ekstraktu, te se efikasnost inhibitora povećava s povećanjem koncentracije ekstrakta [124, 125]. Mehanizmi adsorpcije biljnih antioksidansa na Al i Fe legure opisuju se Langmuirovim, Temkinovim ili Freundlichovim adsorpcijskim izotermama, gdje se fizisorpcija ekstrakta uglavnom odvija s učinkovitošću inhibicije između 50-80% [6, 124, 126].

### **3. MATERIJALI I METODE**



### 3. 1. Aparatura

U realizaciji istraživačkog dijela ovoga rada korištene su sljedeće aparature i uređaji:

1. Potenciostat/Galvanostat (Eco Chemie - AUTOLAB PGSTAT320N, Nizozemska), vođen računalom (PC Intel Pentium Dual Core, OS Windows XP Profesional Edition Service Pack 3) i software NOVA ver. 1,5, proizvođač AUTOLAB,
2. WTW inoLab pH metar (pH 7110, Xylem Analytics Germany GmbH) sa WTW staklenom kombiniranom elektrodom (SenTix 81, Xylem Analytics Germany GmbH).
3. Sustav za ultračistu vodu sa UV sterilizacijom vode Millipore, Simplicity®UV, Francuska
4. Ultrazvučna kupelj, model 621/3, Nahita, Španjolska.
5. Analitička vaga  $\pm 0.0001$  g, Ohaus Adventure Pro AV114, Švicarska.
6. Univerzalno sušilo (Binder, Njemačka).
7. HPLC sustav Agilent Technologies 1290 Infinity sa DAD detektorom G4212A, autosemplerom G1329B, binarnom pumpom G4220A, dijelom za termostatiranje kolone G1316C, kontroliranih sa Agilent Chemstation softwareom.
8. Sterilizator na suhi zrak (model MOV-212F, Sanyo Electric Co., Ltd., Japan).
9. Autoklav (model MLS-3751L, Panasonic, Japan)
10. Digitalni multimetar Multi 3630 IDS sa WTW - optičkim IDS senzorom za otopljeni kisik FDO® 925 (Xylem Analytics Germany GmbH, Weilheim, Germany)
11. Beskontaktni optički profilometar ZYGO NewView 7100 (Zygo Corporation, Middlefield, United States).
12. ATR-FTIR spektrometar - infracrveni spektrometar s Fourierovom transformacijom (IRAffinity-1S, Shimadzu, Japan) uz prigušenu totalnu refleksiju opremljen dijamantnim kristalom i prešom za pritisak (GladiATR10, Shimadzu, Japan).
13. Phenom ProX SEM s ugrađenim EDS sustavom (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), kontroliran Element Identification (EID) software paketom.
14. Optički emisijski spektrometar s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES, iCAP 6500 Duo, Thermo Scientific, UK)
15. XPS spektrometar model PHI-TFA XPS opremljen monokromatskim izvorom Al-X-zraka, Physical Electronics GmbH, Njemačka.

### 3. 2. Sastav osnovnog elektrolita i bujona

Utjecaj bakterije *P. aeruginosa* (PA) na stvaranje oksidnog filma na površinama aluminijeve legure 5083 u morskom okolišu te utjecaj ekstrakta *A. annua* (AAE) na mikrobiološki izazvanu koroziju provedeni su u umjetnoj morskoj vodi koju je opisao Dickson [127]. Glavni elektrolit za sva elektrokemijska mjerenja bila je umjetna morska voda (engl. artificial seawater, dalje u tekstu ASW), pH vrijednosti  $7,96 \pm 0,34$  (7,6–8,3), saliniteta 35‰ priređene otapanjem čvrstih tvari (proizvođač Sigma Aldrich čistoće *pro analysi*) u ultra čistoj vodi kako je navedeno tablici 3. U svrhu dobivanja podloge koja bi bila pogodna za uzgoj bakterija, otopina ASW obogaćena je sljedećim hranjivim tvarima (g L<sup>-1</sup>): 5,0 g peptona i 1,0 g ekstrakta kvasca. Stoga su svi eksperimenti rasta biofilma na površini elektrode provedeni u bujonu morske vode (engl. artificial seawater broth - ASWB) koji se sastojao od ASW i spomenutih hranjivih tvari. Sve otopine korištene u provedenim eksperimentima pripremljene su s ultra čistom vodom.

Tablica 3. Priprema 1 L umjetne morske vode.

Sol	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	KCl	NaHCO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	NaCl
<i>m</i> (g)	4,1575	11,1211	0,7902	0,0587	1,5877	24,9772

### 3. 3. Kultivacija bakterija i metabolička aktivnost *P. aeruginosa*

Sav eksperimentalni pribor i radni materijal korišten u mikrobiološkim ispitivanjima steriliziran je 2h na 160 °C u sterilizatoru na suhi zrak. Tijekom provedbe analize radne elektrode sterilizirane su na oksidirajućem plameniku uz povremeno ispiranje u 70% etanolu. Tijekom rada korištene su jednokratne pipete, te je sve rađeno u aseptičnim uvjetima (uz otvoren plamenik). Radne otopine sterilizirane su u autoklavu 15 min na 121 °C. Sve analize opisane u ovom podnaslovu izvedene su na Federalnom Agromediterranskom Zavodu u Mostaru.

Čista kultura bakterijskog soja ATCC 27853 - *Pseudomonas aeruginosa*, nacijepljena je na univerzalnu bakteriološku podlogu, triptični sojin agar (TSA), i inkubirana na 37 °C u trajanju od 24h. Porasle kolonije nacijepljene su u 100 mL

moždano-srčanog bujona (engl. brain heart infusion, BHI) i ponovno inkubirane 24h na 37 °C u cilju dobivanja suspenzije približne koncentracije  $10^9$  cfu mL<sup>-1</sup>. Uzorci bujona morske vode (ASWB), inokulirani su dobivenom bujonskom kulturom ciljane bakterije. Početna koncentracija *P. aeruginosa* (PA) nakon inokulacije iznosila je približno  $10^6$  cfu mL<sup>-1</sup>.

Kako bi se utvrdio utjecaj bakterije PA na stvaranje oksidnog filma na površini aluminijske legure 5083 u umjetnoj morskoj vodi, radne elektrode inkubirane su na 37 °C u 100 mL ASWB koji je sadržavao  $10^6$  cfu mL<sup>-1</sup> bakterijske suspenzije PA (biotički medij) i 100 mL sterilnog ASWB (abiotički medij - kontrolna otopina) u trajanju od 3, 7, 14, 21 i 30 dana.

Koncentracija otopljenog kisika u ASWB prije i nakon inkubacije radnih elektroda izmjerena je uz pomoć digitalnog multimetra model Multi 3630 IDS, dok su pH vrijednosti izmjerene WTW inoLab pH-metrom opremljenim WTW staklenom elektrodom.

#### **3. 4. Priprava ekstrakta *A. annua* (AAE)**

Nadzemni dijelovi biljke slatkog pelina, *Artemisia annua* L. sakupljeni su u fazi cvatnje u rujnu 2020. godine u jugoistočnom dijelu Bosne i Hercegovine (Stolac). Svježe ubrani biljni materijal sušen je u tamnoj ventiliranoj prostoriji na temperaturama ispod 40 °C. Ekstrakt *Artemisia annua* (AAE) pripremljen je uranjanjem 1,00 g osušenog i samljevenog biljnog materijala u 1,00 L ASWB tijekom 3 sata. Prije mjerenja ekstrakt je filtriran kroz filter papir, veličine pora od 0,45 µm i razrijeđen do zadanog volumena. Radna koncentracija AAE ( $1,00$  g L<sup>-1</sup>) postavljena je unutar raspona minimalne inhibitorne i minimalne baktericidne koncentracije ispitivanog biljnog materijala.

Kako bi se utvrdio učinak AAE na stvaranje biofilma bakterija PA na površini ispitivanih legura u umjetnoj morskoj vodi, radne elektrode inkubirane su na 37 °C u 100 mL ASWB koji je sadržavao  $1$  g L<sup>-1</sup> biljnog ekstrakta (AAE) i  $10^6$  cfu mL<sup>-1</sup> bakterijske suspenzije PA u trajanju od 14 i 21 dan.

U svrhu određivanja adsorpcijskog mehanizma AAE na površinu ispitivanih materijala u umjetnoj morskoj vodi bez prisutnosti bakterije, iz ishodišne otopina AAE od  $1$  g L<sup>-1</sup> pripremljene u ASW, priređene su razrijeđene otopine (g L<sup>-1</sup>: 0,01; 0,05; 0,10; 0,50) ispitivanog biljnog ekstrakta.

### 3. 4. 1. Antibakterijska aktivnost AAE

Pri ispitivanju inhibitornog učinka biljnih ekstrakata na stvaranje biofilma vrlo je važno odrediti minimalnu koncentraciju ekstrakta koja inhibira rast bakterija (MInK) i minimalnu baktericidnu koncentraciju (MBK). U skladu s tim, metoda mikrodilucije u bujonu korištena je za određivanje MInK i MBK *A. annua* protiv *P. aeruginosa* kako slijedi [128, 129]; niz razrjeđenja AAE u ASWB pripremljen je i prebačen u sterilne plastične bočice sa zglobnim vrhom. 100  $\mu\text{L}$  suspenzije *P. aeruginosa* ( $10^6$  cfu  $\text{mL}^{-1}$ ) dodano je u 100  $\mu\text{L}$  svakog razrjeđenja AAE tako da je ispitivani raspon koncentracija AAE koje inhibiraju rast PA bio 0,1-50,0  $\text{mg mL}^{-1}$ . Pozitivna kontrola sadržavala je 100  $\mu\text{L}$  ASWB i 100  $\mu\text{L}$  bakterijske suspenzije, dok je negativna kontrola sadržavala 200  $\mu\text{L}$  ASWB. Pripremljeni uzorci su zatim inkubirani 22 sata na 37 °C nakon čega je u svaku testnu otopinu dodano 20  $\mu\text{L}$  0,015% otopine resazurina, te nastavljena inkubacija uzoraka na 37 °C u trajanju od 2 sata. Dodatkom resazurina omogućeno je praćenje rasta bakterija. Uzorci kod kojih je uočena promjena boje iz plave u ružičastu nisu inhibirali rast bakterija, stoga je najniža koncentracija AAE pri kojoj nije došlo do promjene boje smatrana MInK [60]. Svi AAE uzorci u kojima nije primijećena vizualna diskoloracija su subkulturirani na sterilnu TSA agar ploču i dalje inkubirani 24 sata na 37 °C kako bi se odredila MBK [128]. Opisano mjerenje izvedeno je na Zavodu za hranu i veterinarstvo Hercegbosanske županije u Livnu.

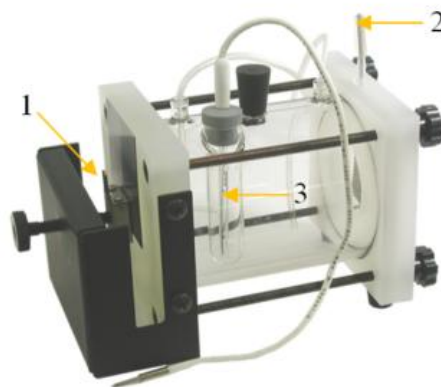
### 3. 4. 2. Analiza glavnih komponenti AAE

Kako bi se identificirale fitokemikalije prisutne u vodenom ekstraktu *Artemisia annua* L. (AAE) dobivenom na sobnoj temperaturi, uzorak je pripremljen kako je opisano u odjeljku 3.4. Kvalitativna i kvantitativna analiza fitokemikalija provedena je Prirodno-matematičkom fakultetu, Univerziteta u Sarajevu koristeći tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti, HPLC sustav sa DAD detektorom G4212A, kontroliran sa Agilent Chemstation računalnim programom. Kromatografsko razdvajanje izvršeno je na ZORBAX C18 koloni (15 cm x 4,66 mm, veličina čestice 5  $\mu\text{m}$ ), uz sustav otapala A- metanol i B- 0.1% mravlja kiselina, sa protokom  $1\text{mL min}^{-1}$ , temperaturom 25 °C i volumenom injekcije od 20  $\mu\text{L}$ . Razdvajanje komponenti izvršeno je primjenom gradijenta: 0-15 min., 0-25% A, 15-30 min., 25-60%, 30-35 min., 60-70%, 35-40 min., 70-0% A.

Kemijski sastav AAE također je analiziran uz pomoć infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom, FTIR. Uzorak za analizu pripremljen je u 3,5% otopini NaCl kao što je opisano u podnaslovu 3. 4, nakapan na mikroskopska stakalca u više serija te sušen u univerzalnoj sušilici na 80 °C u trajanju od 6 sati.

### 3. 5. Elektrokemijska ćelija

Elektrokemijska mjerenja provedena su u troelektrodnoj ćeliji (Model K0235 Flat Cell, proizvođač Ametek Inc., SAD) s radnim elektrodama od čelika A36, visokolegiranog čelika 304 i 316L te Al legure 5083. Kao elektrolit korištena je umjetna morska voda. Elektrokemijska ćelija, model K0235 sastoji se od staklenog cilindra koji je stegnut vodoravno između dvije krajnje ploče (slika 11). Jedna krajnja ploča sadrži radnu elektrodu, a druga protuelektrodu. Na ovaj način osigurava se optimalna raspodjela struje na površini radne elektrode. Referentna elektroda smještena je u Lugginovoj jažici, s fiksiranom Lugginovom kapilarom koja strši iz dna jažice. Lugginova kapilara postavljena je tako da je izravno usmjerena u središte radne elektrode. Površina elektrode izložena elektrolitu za sva elektrokemijska mjerenja iznosila je 1 cm<sup>2</sup>. Sva elektrokemijska mjerenja izvedena su pri sobnoj temperaturi.



Slika 11. Elektrokemijska ćelija, model K0235. 1-radna elektroda, 2-protuelektroda, 3-referentna elektroda

### 3. 5. 1. Radna elektroda

Kao radne elektrode korištene su sljedeće legure:

- **čelik A36** dimenzija 20×20×8 mm, sljedećeg kemijskog sastava (%): 0,15 C, 1,35 Mn, 0,21 Si, 0,11 S, 0,08 P, 0,03 Cr, 0,03 Ni, 0,05 Cu, 0,031 Al, <0,005 Ti, <0,005 Mo, 0,020 Nb, <0,005 V, 0,39 Ce, ostatak Fe.
- **Visokolegirani čelik, tip 304**, dimenzija 20×20×3 mm, kemijskog sastava (%): 0,021 C, 0,0692 Si, 1,833 Mn, 0,0320 P, 0,0010 S, 0,0810 N, 18,125 Cr, 8,075 Ni, ostatak Fe.
- **Visokolegirani čelik, tip 316L**, dimenzija 20×20×3 mm, kemijskog sastava (%): 0,020 C, 0,50 Si, 0,89 Mn, 0,035 P, <0,0010 S, 10,00 Ni, 16,7 Cr, 2,01 Mo, 0,033 N, ostatak Fe.
- **Al legura 5083**, dimenzija 20×20×3 mm, kemijskog sastava (%): 0,1809 Si, 0,3380 Fe, 0,0329 Cu, 0,4882 Mn, 4,3489 Mg, 0,0882 Cr, 0,0209 Zn, 0,0211 Ti, 94,4405 Al.

Prije svakog elektrokemijskog mjerenja bez prisustva bakterije, elektrode su obrađene na sljedeći način:

- a) mehanički - brušenjem sa brusnim papirima od silicijevog karbida (SiC), gradacija: 400, 800 i 1200, te isprane ultra čistom vodom,
- b) kemijski - odmaščivanjem u ultrazvučnoj kupelji etanolom u trajanju od 1 minute, a potom dobro isprane ultra čistom vodom i
- c) elektrokemijski – polarizacija elektrode na potencijalu redukcije u svrhu redukcije spontano nastalih oksida:
  - Čelik A36,  $E = -1,20$  V u trajanju od 5 s.
  - Visokolegirani čelik 304,  $E = -1,60$  V u trajanju od 15 s.
  - Visokolegirani čelik 316L,  $E = -1,60$  V u trajanju od 15 s.
  - Al legura 5083,  $E = -1,60$  V u trajanju od 120 s.

Tijekom provedbe mikrobiološke analize, priprema radne elektrode, osim koraka a) i b) uključivala je i sterilizaciju materijala u plameniku uz povremeno ispiranje u 70% etanolu. Nakon inkubacije radnih elektroda u sterilnom (abiotičkom), inokuliranom

(biotičkom) i inhibiranom mediju, iste su temeljito i pažljivo isprane radnim elektrolitom u trajanju od 10 minuta te podvrgnute elektrokemijskim mjerenjima.

#### **3. 5. 2. Referentna elektroda**

Kao referentna elektroda za mjerenje potencijala radne elektrode upotrijebljena je srebro – elektroda uronjena u otopinu srebrovog klorida/zasićenog kalijevog klorida, proizvođača Ametek Inc., SAD, čiji je potencijal za 0,208 V pozitivniji od standardne vodikove elektrode (SHE). Sve vrijednosti potencijala u ovom radu dane su u odnosu na navedenu referentnu elektrodu.

#### **3. 5. 3. Protuelektroda**

Kao protuelektroda korištena je elektroda platina/rodij u obliku mrežice, proizvođača Ametek, SAD. Udaljenost radne elektrode i protuelektrode u elektrokemijskoj ćeliji iznosila je 80 mm.

### **3. 6. Elektrokemijska mjerenja**

Sva elektrokemijska ispitivanja provedena su tri puta u umjetnoj morskoj vodi (ASW) kao osnovnim elektrolitom uz pomoć potenciostata Autolab PGSTAT320N pod kontrolom softvera Nova 1.5 u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji (model K0235 Flat Cell, Ametek, Inc., SAD),

#### **3. 6. 1. Utjecaj *A. annua* na elektrokemijsko ponašanje radnih elektroda u prisutnosti bakterije *P. aeruginosa***

Elektrokemijsko ponašanje ispitivanih legura nakon 3, 7, 14 i 30 dana inkubacije u abiotičkom mediju (sterilna ASWB, kontrolni medij) i biotičkom mediju (sterilna ASWB inokulirana bakterijom PA) istraživano je mjerenjem potencijala otvorenog kruga (engl. open circuit potential, OCP), elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) i potenciodinamičke polarizacije (PP) radnih elektroda u umjetnoj morskoj vodi. EIS

mjerenja izvedena su na potencijalu otvorenog kruga (OCP) primjenom izmjeničnog napona od 10 mV u području frekvencija od 5 mHz do 10 kHz, prije čega je OCP mjeren dok nije postignuta konstantna vrijednost, što je za sva mjerenja iznosilo 60 minuta. Dobiveni impedancijski spektri usklađeni su s ekvivalentnim električnim krugovima, EEK uz pomoć softvera Nova 1.5 koji za usklađivanje eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti koristi Levenberg-Marquardt algoritam<sup>1</sup>. Standardni kriterij odstupanja između izmjerenih i simuliranih vrijednosti za sve EEK iznosio je  $\chi^2 \leq 10^{-4}$ , te je za kompenzaciju nehomogenosti površine radne elektrode usvojen konstantno fazni element, *KFE*. Impedancija konstantno faznog elementa opisana je izrazom:

$$Z_{KFE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (3.1)$$

gdje koeficijent  $Q$  predstavlja kombinaciju svojstava povezanih sa stanjem površine i elektroaktivnih specija. EkspONENT  $n$  može poprimiti vrijednosti između 1 i  $-1$ . Za neke specifične vrijednosti  $n$ , jednačba (3.1) opisuje otpor ( $n = 0$ ), kapacitet ( $n = 1$ ), induktivitet ( $n = -1$ ), Warburgovu impedanciju ( $n = 0,5$ ). Vrijednost faznog kuta  $\theta$  može varirati između  $-90^\circ$  za idealni kondenzator i vrijednosti  $0^\circ$  za idealni otpornik.

Neposredno nakon EIS mjerenja provedena su snimanja krivulja potenciodinamičke polarizacije (PP) od  $-200$  mV od potencijala otvorenog kruga u katodnom smjeru do  $200$  mV od potencijala otvorenog kruga u anodnom smjeru brzinom promjene potencijala od  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ , kako bi se dobio uvid u osnovne elektrokemijske polarizacijske parametre (potencijal korozije,  $E_{kor}$ , gustoća struje korozije,  $j_{kor}$ ). Na osnovu dobivenih vrijednosti  $j_{kor}$  izračunata je brzina korozije legure  $r$ , za svaku elektrodu pojedinačno, prema jednačbi:

$$r = \frac{j_{kor} M}{zF} \quad (3.2)$$

gdje je:  $j_{kor}$  - gustoća struje korozije,  $z$  - broj elektrona koji sudjeluju u elektrokemijskom procesu,  $F$  - Faradayeva konstanta ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $M$  - molarna masa

Elektrokemijska mjerenja ponovljena su s uzorcima inkubiranim u biotičkom mediju uz dodatak AAE (inhibirani medij) u trajanju od 14 dana. Stoga su isti postupci mjerenja OCP, EIS i PP provedeni na radnim elektrodama koje su bile 14 dana inkubirane u inhibiranom mediju, kako bi se utvrdio utjecaj AAE na stvaranje PA biofilma na površinama ispitivanih legura u umjetnoj morskoj vodi.

<sup>1</sup> Levenberg-Marquardtov algoritam je iterativna metoda koja se koristi za rješavanje problema nelinearne optimizacije, posebno u kontekstu problema najmanjih kvadrata.



### 3. 6. 2. Utjecaj *A. annua* na elektrokemijsko ponašanje radnih elektroda bez prisutnosti bakterije *P. aeruginosa*

Za potrebe opisivanja adsorpcijskog ponašanja AAE u umjetnoj morskoj vodi i određivanja djelotvornosti AAE kao inhibitora korozije ispitivanih legura, provedena su elektrokemijska mjerenja OCP, EIS, PP i cikličke voltometrije (CV) bez prisutnosti bakterije u umjetnoj morskoj vodi (ASW) i ASW pri dodatku AAE različitih koncentracija ( $\text{g L}^{-1}$ : 0,01, 0,05, 0,10, 0,50, 1,00). Eksperimentalne postavke OCP, EIS i PP mjerenja opisana su u podnaslovu 3.6.1. Ciklički voltamogrami radnih elektroda snimljeni su u području potencijala između potencijala katodne granice,  $E_{k.g.}$  i potencijala anodne granice,  $E_{a.g.}$ , pri brzini promjene potencijala  $30 \text{ mV s}^{-1}$ , budući je to najniža brzina pri kojoj nije zabilježena petlja. Iz cikličkih voltamograma snimljenih na radnim elektrodama u umjetnoj morskoj vodi bez i sa dodatkom AAE, integriranjem površine ispod anodnih strujnih vrhova, određena je ukupna količina anodnog naboja,  $Q_A$  po jedinici površine radne elektrode. Analizom količine naboja strujnih vrhova u anodnom dijelu voltamograma,  $Q_A$ , moguće je izračunati debljinu oksidnog sloja koji se formira tijekom anodnog ciklusa. Prema Faradayevom zakonu iz vrijednosti količine naboja izračunata je debljina oksida na radnoj elektrodi,  $d$  prema jednadžbi:

$$d = \left( \frac{M}{\rho z F} \right) \frac{Q_A}{\sigma} \quad (3.3)$$

gdje je  $M$  – molarna masa oksida,  $\rho$  – gustoća oksida,  $z$  – broj e – koji sudjeluju u elektrokemijskom procesu,  $F$  – Faradayeva konstanta,  $96\,487 \text{ C mol}^{-1}$  i  $\sigma$  – hrapavost površine.

Debljina oksidnog filma izračunata je uz pretpostavku kako se struja 100% troši na stvaranje oksidnog sloja, te da se oksidni film na uzorcima čelika pretežno sastoji od oksida  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [15, 17, 19, 41], a na uzorcima Al 5083 legure uglavnom sastoji od oksida  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [1, 6, 51]. Prema tome,  $Q_A$  je izravno jednak količini naboja potrebnog za formiranje  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , odnosno  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Za računanje debljine filma prema jednadžbi 3.3. za uzorke čelika korištene su sljedeće vrijednosti:  $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,68 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\rho(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,24 \text{ g cm}^{-3}$  [12],  $z = 6$  i  $\sigma = 2$ . Za računanje debljine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  korištene su sljedeće vrijednosti:  $M/\rho = 31,80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $z = 6$ ,  $\sigma = 2$  [6].

### 3. 6. 3. Djelotvornost inhibitora *A. annua*

Inhibicijska djelotvornost tvari dodanih u korozivni medij može se pratiti preko prekrivenosti površine elektrode ( $\theta$ ) inhibitorom. Iz rezultata CV prekrivenost površine elektrode inhibitorom izračunata je uz pomoć sljedeće jednadžbe 3.4:

$$\theta = \frac{Q_A - Q_A(\text{AAE})}{Q_A} \quad (3.4)$$

gdje su  $Q_A$  i  $Q_A(\text{AAE})$  količine anodnog naboja ( $\text{C cm}^{-2}$ ) određene iz cikličkih voltamograma snimljenih u ASW bez i uz dodatak AAE.

Zbog uloge prijenosa mase i naboja kroz međufazne granice, učinkovitosti inhibicije (*IE*) AAE iz EIS mjerenja izračunata je uz pomoć vrijednosti polarizacijskog otpora  $R_p$  [5]. Sukladno tome, prekrivenost površine ispitivane elektrode AAE izračunata je pomoću jednadžbe 3.5:

$$\theta = \frac{R_p(\text{AAE}) - R_p^0}{R_p(\text{AAE})} \quad (3.5)$$

gdje je  $R_p(\text{AAE})$  polarizacijski otpor ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ ) određen iz EIS spektra snimljenog u umjetnoj morskoj vodi pri dodatku različitih koncentracija AAE, a  $R_p^0$ , polarizacijski otpor ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ ) određen iz EIS spektra snimljenog u umjetnoj morskoj vodi bez dodatka AAE. Vrijednosti polarizacijskog otpora  $R_p$ , određene su ekstrapolacijom EIS spektra prema granici niskih frekvencija [5].

Prekrivenost površine ispitivanih legura inhibitorom iz PP podataka izračunata je uz pomoć jednadžbe 3.6:

$$\theta = \frac{j_{kor}^0 - j_{kor}}{j_{kor}^0} \quad (3.6)$$

gdje je  $j_{kor}^0$  - gustoća struje korozije ( $\text{A cm}^{-2}$ ) dobivena analizom PP krivulja snimljenih na radnoj elektrodi u umjetnoj morskoj vodi,  $j_{kor}$  - gustoća struje korozije ( $\text{A cm}^{-2}$ ) dobivena analizom PP krivulja snimljenih na radnoj elektrodi u umjetnoj morskoj vodi pri dodatku različitih koncentracija AAE.

Kako je količina adsorbiranog inhibitora na površinu legure, kvantitativno vezana za djelotvornost inhibicije, djelotvornost korištenog inhibitora (*IE*) određena je uz pomoć jednadžbe (3.7):

$$IE = \theta \cdot 100 \quad (3.7)$$

### 3. 6. 4. Mehanizam adsorpcije *A. annua*

Mehanizam adsorpcije AAE na površinu ispitivane elektrode određen je metodom pokušaja na osnovu izračunatih vrijednosti prekrivenosti površine elektrode ( $\theta$ ) inhibitorom [130], za različite koncentracije AAE (jednadžbe 3.5 i 3.6). Nakon testiranja različitih adsorpcijskih izoterma (Freundlichova, Langmuirova, Temkinova, Frumkinova i Flory-Hugginsova adsorpcijska izoterma), linearnost je postignuta korištenjem Freundlichove adsorpcijske izoterme, gdje je jednadžba (3.8) korištena za izračun ravnotežne adsorpcijske konstante,  $K$  [131].

$$\log \theta = \log K - \frac{1}{n} \log \gamma \quad (3.8)$$

Intenzitet adsorpcije označen je vrijednošću  $n$ , pri čemu su parametri  $K$  i  $n$  ovisni o temperaturi.  $1/n$  određuje intenzitet adsorpcije, odnosno površinske heterogenosti koja ukazuje na relativnu distribuciju energije i heterogenost adsorbatnih mjesta. Kada je  $1/n$  veće od nule ( $0 < 1/n < 1$ ) adsorpcija je spontana, kada je  $1/n$  veći od 1, proces adsorpcije nije spontan, a nepovratan je kada je  $1/n = 1$  [131].

Freundlichova adsorpcijska izoterma opisuje reverzibilan i neidealno proces adsorpcije. Za razliku od Langmuirovog modela izoterme, Freundlichov model nije ograničen na stvaranje monosloja u kojem je moguća njegova primjena na višeslojnu adsorpciju. U ovom modelu izoterme, adsorpcijska toplina i afiniteti ne moraju biti ravnomjerno raspoređeni na heterogenoj površini [131].

Prema navodima E. Khamis i sur. [132] proces fizikalne adsorpcije organskih inhibitora korozije realan je do vrijednosti  $\Delta G_{\text{ads}} -20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a proces kemisorpcije, tj. prelazak elektrona, realan tek pri vrijednostima od  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Za istraživanje sustave, uvažiti će se vrijednosti izračunatih  $\Delta G_{\text{ads}}$ , te će se pretpostaviti o kojoj je vrsti adsorpcije riječ. Prema tome, Gibbsova slobodna energija adsorpcije,  $\Delta G^0$  (jedn. 3.9) [132, 133], izračunata je pomoću konstanti ravnoteže adsorpcije dobivenih iz EIS i PP podataka:

$$\Delta G^0 = -RT \ln [1000 (\text{g L}^{-1}) \cdot K (\text{g}^{-1}\text{L})] \quad (3.9)$$

gdje vrijednost 1000 predstavlja koncentraciju vode u otopini ( $\text{g L}^{-1}$ ),  $R$  - opću plinsku konstantu,  $T$  - termodinamičku temperaturu.

### **3. 7. Analiza površine i karakterizacija oksidnog filma**

Nakon 14 i 21 dana inkubacije u sterilnom (abiotičkom), inokuliranom (biotičkom) i inhibiranom mediju, uzorci radnih elektroda su izvučeni, nježno isprani ultračistom vodom, a zatim sukcesivno dehidrirani nizom otopina etanola (v/v 25%, 50%, 75%, 96%) u trajanju od 10 minuta. Karakterizacija tretiranih površina i oksidnog filma formiranog tijekom inkubacije radnih elektroda, provedena je sljedećim mjernim tehnikama:

1. Beskontaktnom optičkom profilometrijom,
2. Pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) s energetski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS),
3. Fotoelektronskom spektroskopijom X-zrakama (XPS),
4. Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR),
5. Optičkom emisijskom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES).

#### **3. 7. 1. Beskontaktna optička profilometrija**

Karakterizacija i određivanje hrapavosti površine izvedeno je beskontaktnim optičkim profilometrom ZYGO NewView 7100 (Zygo Corporation, Middlefield, SAD) na Institutu za nuklearne nauke "Vinča" u Beogradu. Analiza hrapavosti površine provedena je na površinama legura inkubiranih u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju uzimajući u obzir iste mjerne površine za sva mjerenja, sljedećih dimenzija: 1,092 mm × 1,092 mm. 2D profili snimljeni su vodoravnim skeniranjem centra ispitivane površine. Morfološke značajke analizirane su u triplikatu s izvrsnom ponovljivošću tako da su rezultati prikazani kao srednje vrijednosti.

#### **3. 7. 2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) s energetski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS)**

U svrhu snimanja topografije radnih elektroda visoke razlučivosti, uzorci čelika 304 koji su nakon inkubacije dehidrirani, uronjeni su u 2,5% (v/v) otopinu glutaraldehida, te ostavljeni u mraku na 7 °C u trajanju od 4h kako bi se fiksirao biofilm [134]. Prije SEM-

EDS analize, uzorci su presvučeni tankim slojem bakra kako bi se povećala električna provodnost površine.

Tretirani uzorci čelika A36 su zbog dimenzija za SEM-EDS analizu pripremljeni na sljedeći način. Film koji je formiran na uzorcima čelika A36 za vrijeme inkubacije u biotičkom i inhibiranom mediju, pažljivo je sastrugan s površine uzorka te smrvljen u fini prah. Smrvljeni uzorci prebačeni su na nosač uzorka obložen ugljikom, nakon čega je uzorak propuhivanjem plinovitog dušika raspršen u monosloj potreban za analizu.

Elementarni sastav produkata korozije na tretiranim uzorcima čelika 304 i A36, kao i topografija ispitivanih uzoraka čelika 304 analizirani su na Hemijskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu pomoću Phenom ProX SEM s integriranom EDS analizom, (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, SAD), gdje je za identifikaciju elemenata korišten programski paket Element Identification (EID).

#### **3. 7. 3. Fotoelektronska spektroskopija X-zrakama (XPS)**

XPS analize provedene su na Institutu Jozef Stefan (Ljubljana, Slovenija) uz pomoć XPS spektrometra model PHI-TFA XPS opremljen monokromatskim izvorom Al-X-zraka (Physical Electronics GmbH, Njemačka). Promjer površine ispitivanog područja elektroda koje su bile inkubirane u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju 14 dana iznosio je 0,4 mm. Točnost energije vezanja iznosila je oko  $\pm 0,3$  eV. Kvantifikacija kemijske kompozicije tretiranih površina izvedena je iz intenziteta XPS pikova uzimajući u obzir relativne faktore osjetljivosti koje je osigurao proizvođač instrumenta [135]. Raspodjela elemenata unutar slojeva oksidnog filma izmjerena je uz pomoć XPS dubinskog profiliranja, prilikom kojeg je uzorak bombardiran Ar-ionskim snopom (1 keV) s brzinom bombardiranja uzorka 0,8 nm/min.

#### **3. 7. 4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)**

Kemijski sastav produkata korozije proučavan je izravno s tretiranih površina koje su bile inkubirane u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju 14 dana uz pomoć infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom uz prigušenu totalnu refleksiju (ATR-FTIR) u području  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  na Fakultetu prirodoslovno-matematičkih i

odgojnih znanosti, Sveučilišta u Mostaru. U svrhu dobivanja reprezentativnih rezultata, različiti dijelovi površine svake tretirane elektrode, višestruko su skenirani.

#### **3. 7. 5. Optička emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES)**

Svojstva nastalog oksidnog filma na površinama ispitivanih legura u istraživanim uvjetima dalje su proučavana optičkom emisijskom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES). ICP-OES je korišten kao potvrdni test stabilnosti filma formiranog na površini legura tijekom inkubacije radnih elektroda u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju.

Tretirani materijal uronjen je u određenu količinu etanola (p.a., apsolutni,  $\geq 99,8\%$ , Sigma Aldrich), na način da je cijela površina materijala uronjena u etanol. Nakon 1h, elektrode su izvađene, isprane ultra-čistom vodom, te je etanol uparen u vodenoj kupelji do volumena manjeg od 1 mL. Tako dobiveni etanolni ekstrakt razrijeđen je do 10 mL i stavljen na analizu. Količina oslobođenih elemenata tijekom kratkog testa uranjanja potom je određena optičkom emisijskom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES, iCAP 6500 Duo, Thermo Scientific, UK). Za kvantitativnu analizu korišteni su kalibracijski pravci dobiveni iz multistandarda (Multi – Element Plasma Standard Solution 4, Specture®, Alfa Aesar, John Mutthey Company; Major Elements Stock, EPA Method Standard, VHG Labs). ICP-OES mjerenja izvedena su na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

#### 4. 1. *Artemisia annua* L.

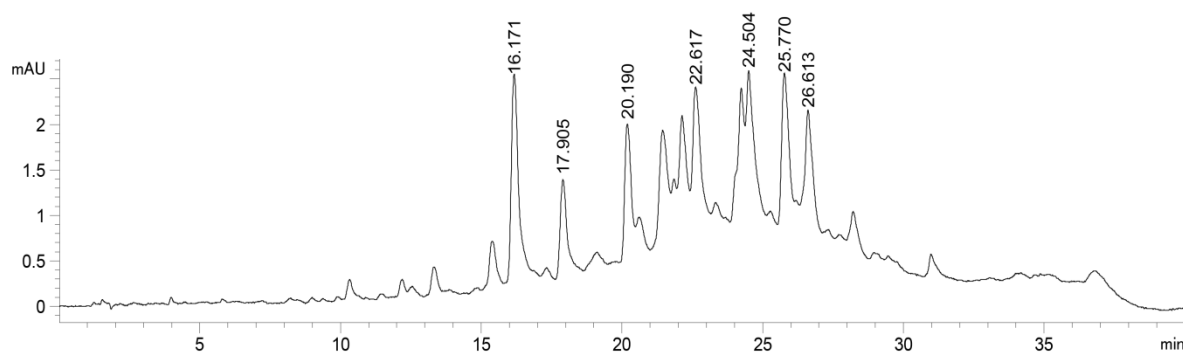
##### 4. 1. 1. Antibakterijska aktivnost biljnog ekstrakta

Ispitivanje antibakterijskog svojstva AAE prema PA, provedeno je kako bi se odredio raspon koncentracija biljnog ekstrakta koje inhibiraju rast bakterije PA. Određivanje minimalne inhibitorne koncentracije (MInK) AAE omogućeno je dodavanjem resazurina, redoks indikatora koji mijenja boju iz plave u ružičastu kada se reducira u resorufin. Redukcija se događa kao odgovor na smanjenje staničnog metabolizma pa se može koristiti u kolorimetrijskim testovima za procjenu aktivnosti bakterija. Koncentracija AAE kod koje je došlo do promjene boje u ružičastu nije inhibirala rast bakterija, tako da je najniža koncentracija kod koje nije došlo do promjene boje smatrana MInK. Promjena boje nije primijećena u negativnoj kontroli, dok je u pozitivnoj kontroli primijećena promjena boje iz plave u ružičastu. TSA ploče na kojima nije primijećen rast bakterija nakon 24h reinkubacije, smatrane su baktericidnim koncentracijama, tako da je najniža koncentracija inokuliranih TSA ploča koja nije pokazala rast bakterija smatrana minimalnom baktericidnom koncentracijom (MBK). MInK AAE u odnosu na bakteriju PA u ASWB iznosila je  $0,50 \text{ mg mL}^{-1}$  dok je MBK iznosila  $2,18 \text{ mg mL}^{-1}$  stoga je za daljnja istraživanja odabrana koncentracija od  $1,00 \text{ g L}^{-1}$ . Rezultati ukazuju kako visoka koncentracija otopljenih soli ne inhibira mikrobiološku aktivnost, međutim dodatak AAE u rasponu koncentracija od  $0,50 - 2,18 \text{ mg mL}^{-1}$  inhibira rast bakterije *P. aeruginosa*.

##### 4. 1. 2. Kemijski profil biljnog ekstrakta

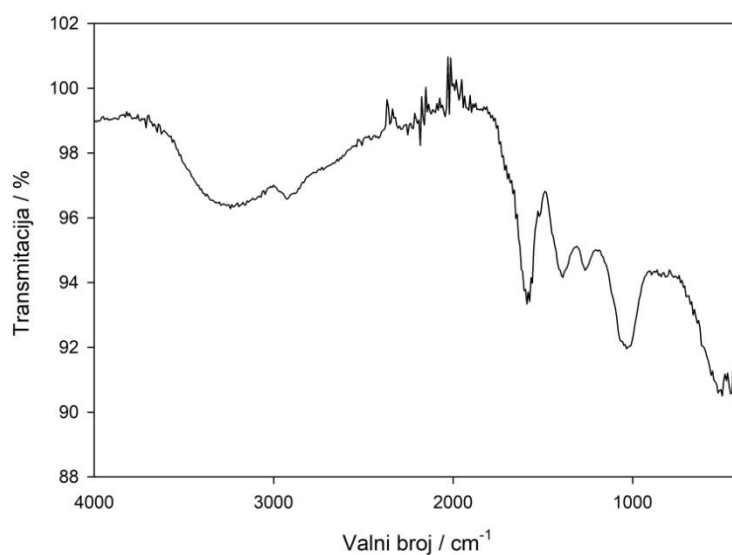
Analiza tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC) otkrila je prisutnost fenolnih spojeva u AAE (slika 12). Uzimajući u obzir pogrešku ( $<10 \text{ ppm}$ ), identificirana su dva aktivna spoja; klorogenska kiselina i kafeinska kiselina (Tablica 4). Identifikacija fenolnih spojeva detektiranih u uzorcima provedena je usporedbom retencijskih vremena ( $R_t$ ) i UV spektra spojeva u uzorcima s  $R_t$  i UV spektrima standarda snimljenih pri istim uvjetima. Koncentracije klorogenske kiseline i kafeinske kiseline nađene u AAE ( $40 \text{ mg mL}^{-1}$ ) bile su  $28,64 \pm 0,55 \text{ mg L}^{-1}$  odnosno  $7,70 \pm 0,08 \text{ mg L}^{-1}$  (Tablica 4). Rezultati HPLC analize vodenog ekstrakta *A. annua* u skladu su s rezultatima drugih kromatografskih istraživanja koja su pokazala da su glavne organske komponente vodenog ekstrakta *A. annua* bile kafeinska i feruloil-kininska kiselina, te njihovi derivati [95-99].



Slika 12. HPLC kromatograf (325 nm) vodenog ekstrakta *A. annua* (AAE).Tablica 4. Vrijeme zadržavanja ( $R_t$ ), molekulska formula i koncentracija fenolnih spojeva u ispitivanom vodenom ekstraktu *A. annua* (AAE).

Spoj	Molekulska formula	$R_t$	$\gamma$	LOD	LOQ
		min	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>
Klorogenska kiselina	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	16,171	28,64 ± 0,55	4,05	12,28
Kafeinska kiselina	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	17,905	7,70 ± 0,08	0,58	1,75

Kako bi se utvrdila prisutnost polifenola na površinama tretiranih legura inkubiranih u inhibiranom mediju, radi usporedbe, snimljen je i FTIR spektar vodenog ekstrakta *A. annua* (AAE). Na slici 13 prikazan je FTIR spektar AAE.



Slika 13. FTIR spektar vodenog ekstrakta *A. annua* (AAE).

Pik na oko  $1600\text{ cm}^{-1}$  koji je primjećen u FTIR spektru AAE može se pripisati rastezanju dvostruke veze između ugljikovog i kisikovog atoma karbonilne skupine. U FTIR spektru AAE vidljiv je širok pik između  $3600\text{ cm}^{-1}$  –  $2500\text{ cm}^{-1}$  koji odgovara vibraciji rastezanja –OH grupe [64]. S obzirom na pik primjećen na valnom broju  $1240\text{ cm}^{-1}$  koji se može pripisati vibraciji C–O, frekvencije istežanja C–O veze na valnom broju  $1055\text{ cm}^{-1}$  upućuje na postojanje esterske veze u glavnim komponentama AAE, što je u skladu s HPLC rezultatima.

## 4. 2. Čelik A36

### 4. 2. 1. Metabolička aktivnost bakterije *P. aeruginosa*

Koncentracija otopljenog kisika u ispitivanom mediju prije i nakon 14 dana inkubacije radnih elektroda u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju prikazana je u tablici 5. Kako je vidljivo u tablici 5, početna koncentracija kisika u ispitivanom mediju prije inkubacije iznosila je  $5,53 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ . Nakon 14 dana inkubacije, koncentracija otopljenog kisika u biotičkom mediju snizila se na  $0,26 \pm 0,03 \text{ mg L}^{-1}$ , što je znatno niža koncentracija od one zabilježene u inhibiranom mediju ( $4,07 \pm 0,09 \text{ mg L}^{-1}$ ). Koncentracija otopljenog kisika, nakon 14 dana inkubacije elektroda u abiotičkom mediju iznosila je  $4,31 \pm 0,09 \text{ mg L}^{-1}$ . Rezultati upućuju na to da je različita koncentracija otopljenog kisika u istraživanim medijima mogla utjecati na elektrokemijsku ravnotežu obnavljanja i rasta oksidnog filma na elektrodi od čelika A36.

Tablica 5. Koncentracija otopljenog kisika u ispitivanom mediju prije i nakon inkubacije elektroda od čelika A36 u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju u trajanju od 14 dana, zabilježeno pri 30 °C.

medij	O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )
Prije inkubacije	5,53±0,01
Abiotički	4,31±0,09
Biotički	0,26±0,03
Inhibirani	4,07±0,09

pH vrijednost ASWB izmjerena je prije inkubacije radnih elektroda i iznosila je  $7,21 \pm 0,02$ . pH vrijednosti medija koje su izmjerene nakon inkubacije elektroda od čelika A36 u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju prikazane su u tablici 6. Prilikom rane faze inkubacije (3 i 7 dana) radnih elektroda u abiotičkom mediju, pH vrijednost medija ostaje unutar početne pH vrijednosti, dok je nakon 30 dana inkubacije zabilježen blagi porast pH vrijednosti na 7,41. Nasuprot tomu, pH vrijednost biotičkog medija tijekom 14 dana inkubacije opada s početne vrijednosti na  $6,75 \pm 0,05$ . Za vrijeme 30 dana inkubacije

elektrode od čelika A36 u biotičkom mediju, pH vrijednost medija je porasla na 8,09. U ovom pH području (6 – 8) moguća je pasivacija čelika, zbog formiranja tankog sloja Fe(II)/Fe(III) oksida koji štiti metal od anodnog otapanja (Pourbaixov dijagram za sustav željezo – voda, sl. 2). Međutim, pH vrijednost i koncentracija kisika nisu jedini parametri koji mogu predvidjeti stabilnost oksidnog filma legura u vodenom mediju.

Tablica 6. pH vrijednosti medija nakon inkubacije elektroda od čelika A36 u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju.

Vrijeme inkubacije (d)	medij		
	abiotički	biotički	inhibirani
3	7,01±0,10	6,86±0,17	-
7	7,25±0,08	6,97±0,12	-
14	7,13±0,12	6,75±0,05	6,95±0,15
30	7,41±0,24	8,09±0,11	-

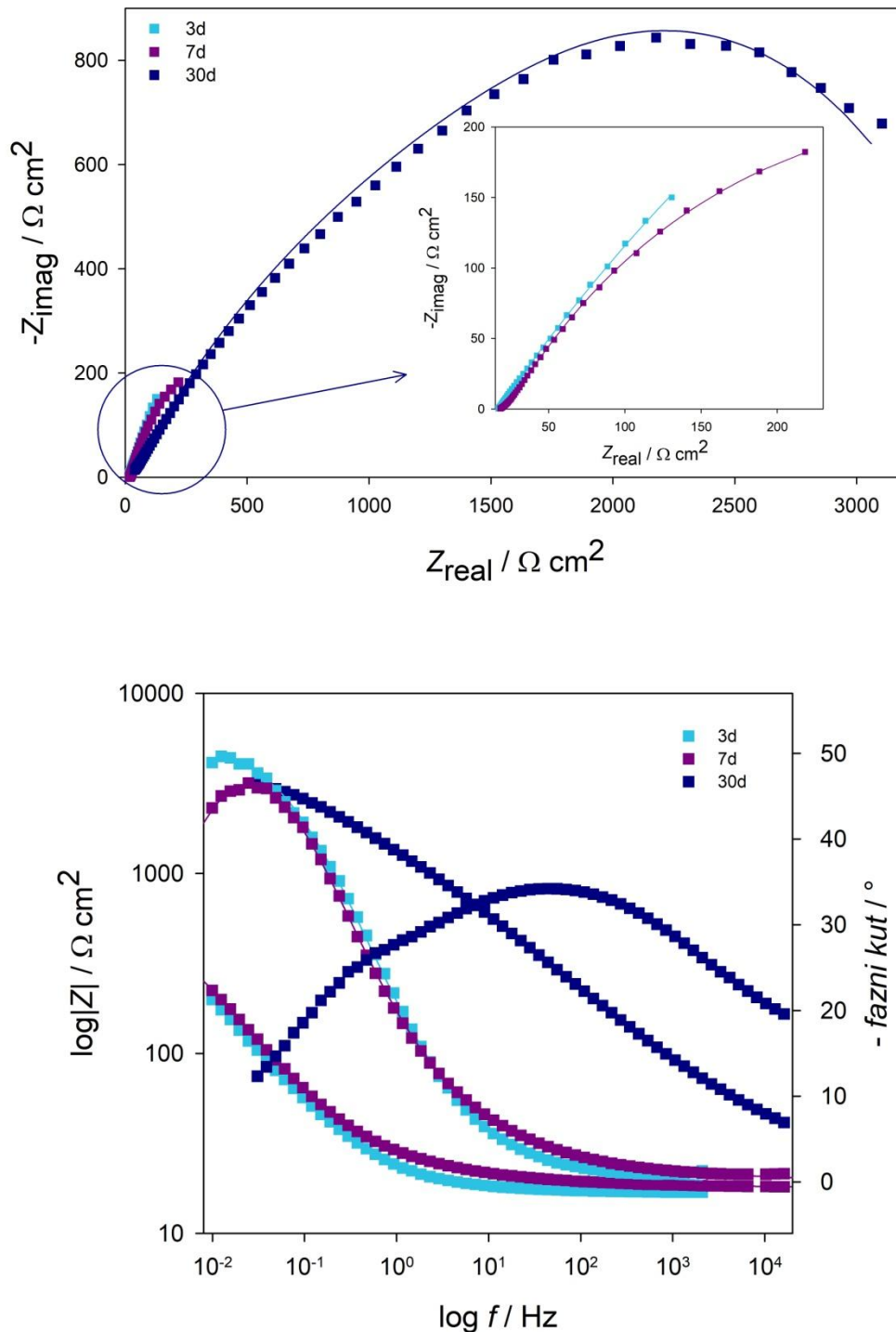
Sniženje koncentracije kisika (s  $5,53 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$  na  $0,26 \pm 0,03 \text{ mg L}^{-1}$ , tablica 5), kao i sniženje pH vrijednosti u biotičkom mediju u usporedbi s abiotičkim medijem nakon 3, 7 i 14 dana inkubacije (tablica 6) mogu se pripisati metaboličkoj aktivnosti *P. aeruginosa* (PA) [3, 62].

## 4. 2. 2. Elektrokemijska mjerenja

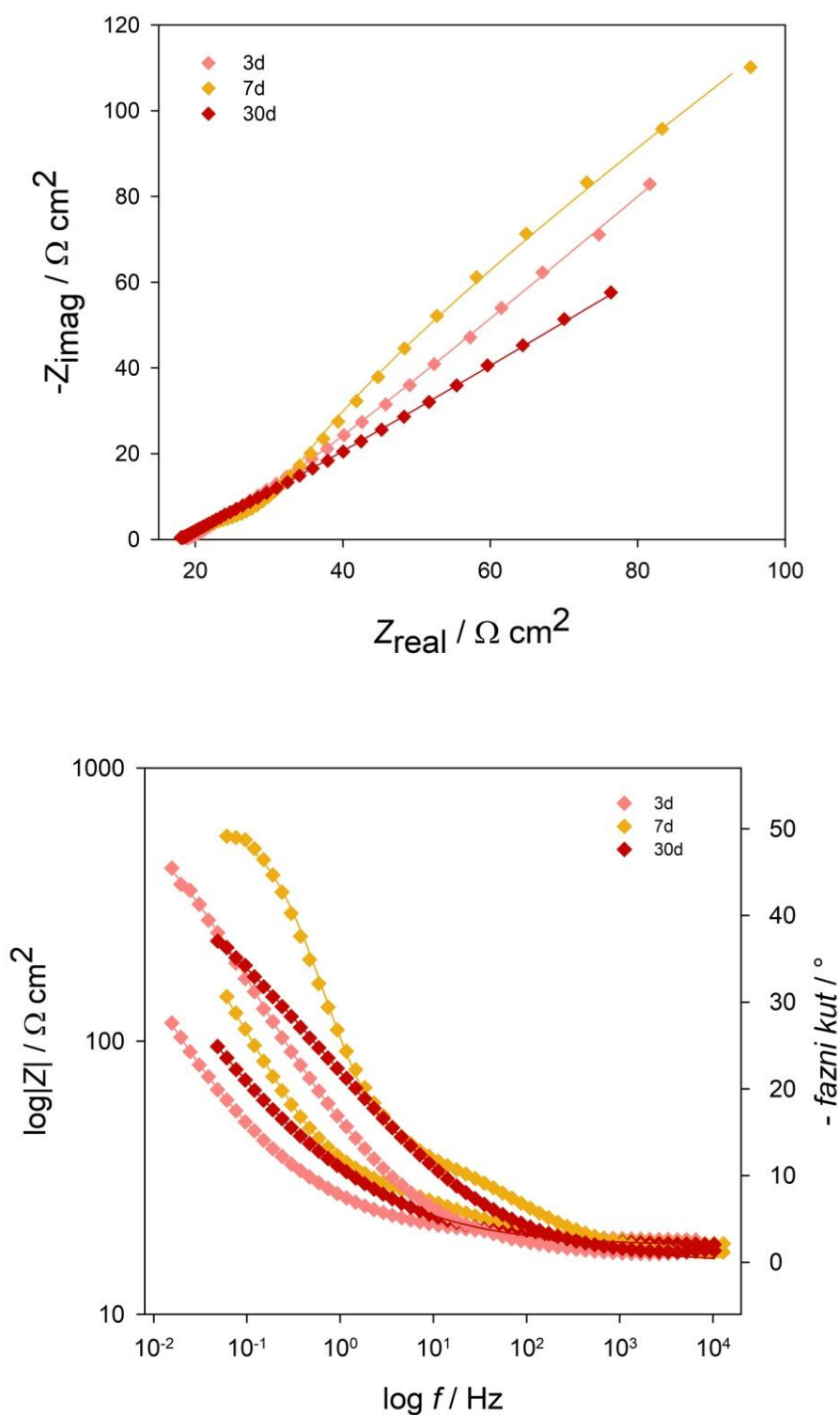
### 4. 2. 2. 1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Nakon inkubacije elektroda čelika A36 u abiotičkom i biotičkom mediju u trajanju od 3, 7 i 30 dana, spektri su snimani na potencijalu otvorenog kruga,  $E_{\text{OCP}}$ . Vrijednosti  $E_{\text{OCP}}$  nakon inkubacije elektroda u abiotičkom mediju iznosile su:  $-0,575 \text{ V}$  za 3d,  $-0,531 \text{ V}$  za 7d i  $-0,599$  za 30 d. Nakon inkubacije radnih elektroda u biotičkom mediju, vrijednosti  $E_{\text{OCP}}$  iznosile su:  $-0,559 \text{ V}$  za 3d,  $-0,600 \text{ V}$  za 7d te  $-0,553 \text{ V}$  za 30 d. Elektrokemijski impedancijski spektri elektroda od čelika A36 na potencijalu otvorenog

kruga, u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u abiotičkom i biotičkom mediju prikazani su Nyquistovim i Bodeovim dijagramima na slikama 14 i 15.

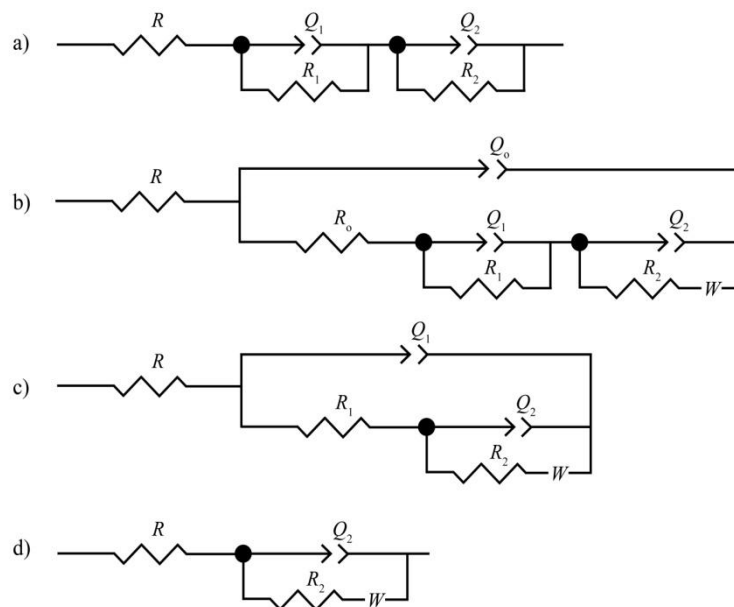


Slika 14. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra snimljenog na elektrodi od čelika A36 u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u abiotičkom mediju. Linije prikazuju modelirane podatke.



Slika 15. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra snimljenog na elektrodi čelika A36 u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u biotičkom mediju. Linije prikazuju modelirane podatke.

Dobiveni spektri impedancije (Slike 14 i 15) analizirani su i usklađeni s električnim ekvivalentnim krugovima (EEK) prikazanim na slici 16. EIS podaci dobiveni za uzorke čelika A36 izložene abiotičkom mediju opisani su modelom s dvije vremenske konstante  $[R(Q_1R_1)(Q_2R_2)]$  (Sl. 16a). Rezultati dobiveni za uzorke čelika A36 inkubirane u biotičkom mediju 3 dana modelirani su s EEK s tri vremenske konstante,  $[R(Q_0[R_0(Q_1R_1)(Q_2[R_2W])])]$  (Sl. 16b), dok su rezultati za 7 i 30 dana inkubacije opisani s EEK s dvije vremenske konstante  $[R(Q_1[R_1(C_2[R_2W])])]$  (Sl. 16c) i EEK s jednom vremenskom konstantom  $[R(Q_2[R_2W])]$  (Sl. 16d) [136]. U prikazanim EEK,  $R$  predstavlja omski ili nekompenzirani otpor otopine između radne i referentne elektrode koji je za sva mjerenja je iznosio  $18,1 \Omega \text{ cm}^2$ .  $Q_2$  ( $C_2$ ) i  $R_2$  predstavljaju kapacitet električnog dvosloja, odnosno otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit.  $Q_1$  i  $R_1$  predstavljaju kapacitet i otpor filma formiranog na površini čelika A36 u abiotičkom, odnosno biotičkom mediju. Za biotički medij,  $Q_0$  i  $R_0$  predstavljaju kapacitet i otpor filma koji je formiran uslijed taloženja prisutnih hranjivih tvari i iona [71, 129, 136].  $W$  označava Warburgovu impedanciju, dok  $R$  predstavlja ohmski otpor elektrolita. Vrijednosti EEK prikazane su u tablici 7.



Slika 16. Ekvivalentni električni krugovi korišteni u modeliranju impedancijskih spektara prikazanih na slikama 14, 15 i 17, gdje  $Q_2$  predstavlja  $KFE$  ili  $C$  električnog dvosloja.

Tablica 7. Vrijednosti elemenata EEK dobiveni analizom impedancijskih spektara elektrode od čelika A36 sa slike 14 i 15.

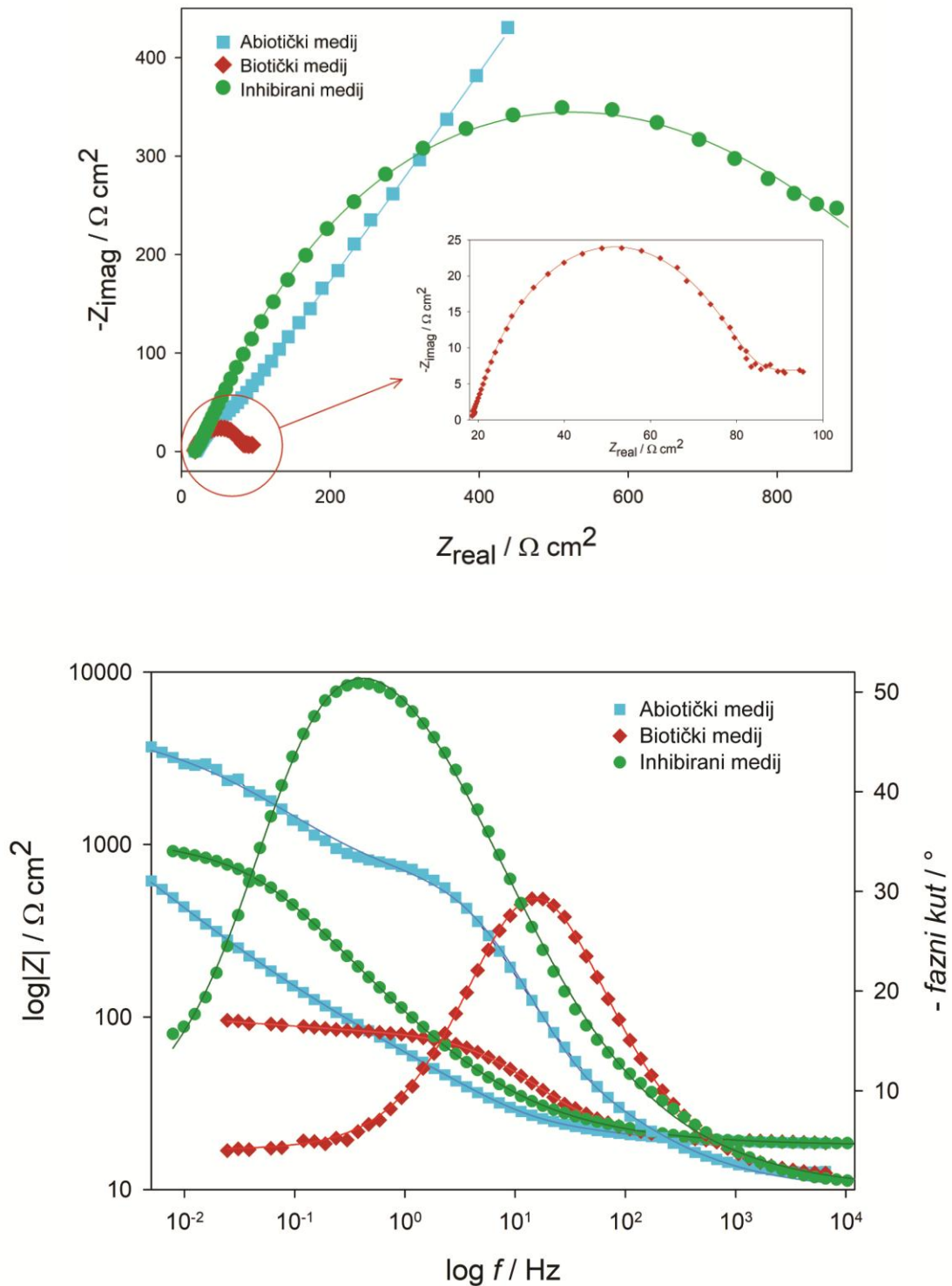
Medij	$t$	$Q_0 \times 10^3$	$n$	$R_0$	$Q_1 \times 10^3$	$n_1$	$R_1$	$C_2$	$Q_2 \times 10^3$	$n_2$	$R_2$	$W \times 10^3$
	d	$\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$		$\Omega cm^2$	$\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$		$\Omega cm^2$	$\mu F cm^{-2}$	$\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$		$\Omega cm^2$	$\Omega^{-1} s^{0,5} cm^{-2}$
Abiotički	3	-	-	-	59,8	0,641	32,94	-	8,6	0,776	74,48	-
	7	-	-	-	75,4	0,662	115,02	-	36,6	0,753	118,90	-
	30	-	-	-	1,2	0,787	1044,50	-	0,2	0,768	2096,60	-
Biotički	3	5,2	0,594	1,28	59,1	0,586	13,324	-	38,9	0,748	50,31	0,03
	7	-	-	-	7,8	0,561	27,23	4,5	-	-	50,02	2,84
	30	-	-	-	-	-	-	-	17,1	0,714	54,40	6,21

Impedancijski spektri dobiveni za uzorke čelika A36 izložene abiotičkom mediju pokazuju da ukupna impedancija ispitivanih sustava raste s povećanjem vremena inkubacije (slika 14). Kao što je vidljivo iz tablice 7, tijekom inkubacije čelika A36 u abiotičkom mediju, vrijednost otpora formiranog filma,  $R_1$ , povećala se s 32,9  $\Omega cm^2$  na 1044,5  $\Omega cm^2$ . U isto vrijeme, primijećeno je povećanje  $R_2$  sa 74,5  $\Omega cm^2$  na 2096,6  $\Omega cm^2$ , što ukazuje kako se fizikalno-kemijska svojstva površinskog filma tijekom vremena poboljšavaju. Naprotiv, uzorci čelika A36 inkubirani u biotičkom mediju nisu slijedili isti trend. Tako su vrijednosti otpora prijenosu naboja za biotički medij,  $R_2$  niže od vrijednosti dobivenih za abiotički medij u istom vremenskom periodu, gdje se  $R_2$  vrijednost za uzorke čelika A36 inkubirane u biotičkom mediju tijekom 30 dana smanjio gotovo 40 puta u odnosu na abiotički medij za jednako vrijeme inkubacije. Tijekom inkubacije u biotičkom mediju, ispitivani sustavi pokazuju Warburgovu impedanciju izazvanu difuzijom, što upućuje na to da je brzina elektrokemijskih reakcija na površini čelika A36 u biotičkom mediju pri niskim frekvencijama kontrolirana prijenosom mase. Ovaj je doprinos vidljiv u području niskih frekvencija na Nyquistovim dijagramima (slika 15), u obliku „repa“ od 45°, te nagiba od -45° na Bodeovom dijagramu ( $\log |Z|$ ) i povezan je s poroznim filmom koji je formiran na površini elektrode [137]. Tijekom rane faze inkubacije (3d) otpor filma koji je formiran zbog adsorpcije organskih spojeva prisutnih u ASWB na površinu čelika A36, iznosio je svega 1,28  $\Omega cm^2$ . Osim toga, zabilježena je vrlo niska vrijednost  $R_1$ , koja se nakon 7 dana inkubacije povećava, za razliku od  $R_2$  vrijednosti koje ostaju konstantne. Rezultati nakon 30 dana inkubacije radnih elektroda u biotičkom mediju, koji su opisani Randlesovom ćelijom s mješovitom kinetičkom i difuzijskom kontrolom, pokazali su blagi



porast  $R_2$  vrijednosti i smanjenje ukupne impedancije sustava, u usporedbi s ranijim fazama inkubacije. Osjetljivost čelika A36 na koroziju u prisutnosti bakterije *P. aeruginosa* (PA) također može biti uzrokovana visokom akumulacijom električnog naboja između elektrolita i površinskog sloja što pokazuju više  $Q_2$  vrijednosti zabilježene za biotičke medije (3d, 30d) u usporedbi s abiotičkim medijima [136].

Utjecaj ekstrakta *Artemisia annua* L. (AAE) na stvaranje oksidnog filma na površini čelika A36 izloženog ASWB-u u prisutnosti PA tijekom 14 dana inkubacije prikazan je Nyquistovim i Bodeovim dijagramima na slici 17. Vrijednost  $E_{OCP}$  nakon inkubacije elektroda u abiotičkom mediju iznosila je  $-0,680$  V;  $-0,587$  V u biotičkom mediju, te  $-0,679$  V za inhibirani medij. Rezultati EIS mjerenja čelika A36 nakon 14 dana izlaganja abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju, opisani su EEK s dvije vremenske konstante [ $R(Q_1[R_1(C_2[R_2W]))]$ ] (Slika 16c), [ $R(Q_1R_1)(Q_2R_2)$ ] (Slika 16a) i [ $R(Q_1R_1)(Q_2R_2)$ ] (Slika 16a) [136]. Prva vremenska konstanta predstavlja kapacitet  $Q_1$  i otpor filma  $R_1$  formiranog u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju. Druga vremenska konstanta predstavlja kapacitet električnog dvosloja  $Q_2$ , odnosno otpor prijenosu naboja  $R_2$  na međufaznoj granici elektroda/elektrolit. Vrijednosti EEK prikazane su u tablici 8.



Slika 17. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra snimljenog na elektrodi od čelika A36 u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju u trajanju od 14 dana. Linije prikazuju modelirane podatke.

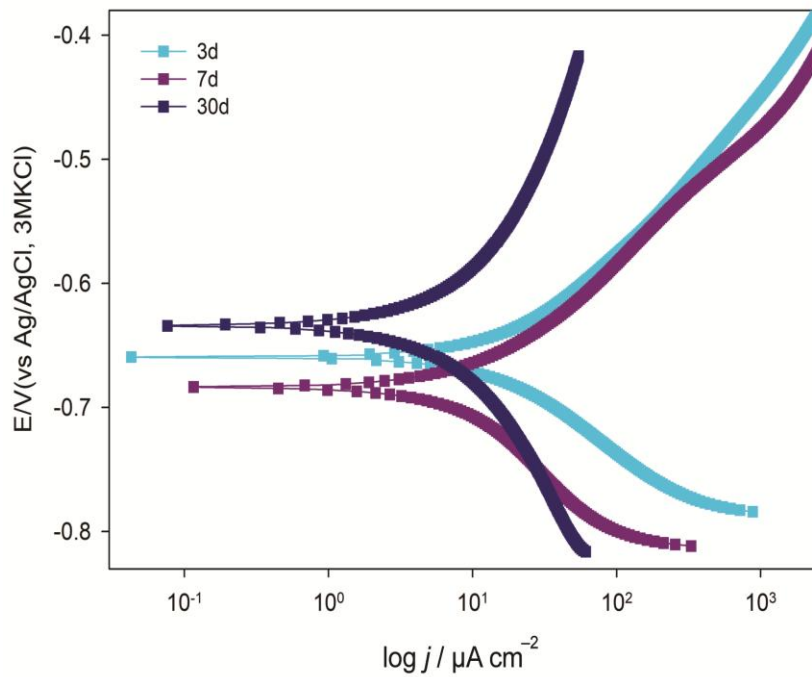
Tablica 8. Vrijednosti elemenata EEK dobivene analizom impedancijskih spektara elektrode od čelika A36 sa slike 17.

Medij	$Q_1 \times 10^3$	$n_1$	$R_1$	$C_2$	$Q_2 \times 10^3$	$n_2$	$R_2$	$W \times 10^3$
	$\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$		$\Omega cm^2$	$\mu F cm^{-2}$	$\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$		$\Omega cm^2$	$\Omega^{-1} s^{0,5} cm^{-2}$
Abiotički	3.89	0.693	164.65	0.322	-	-	255.52	7.63
Biotički	56.94	0.331	25.31	-	0.79	0.836	56.74	-
Inhibirani	3.83	0.842	329.86	-	8.34	0.854	531.13	-

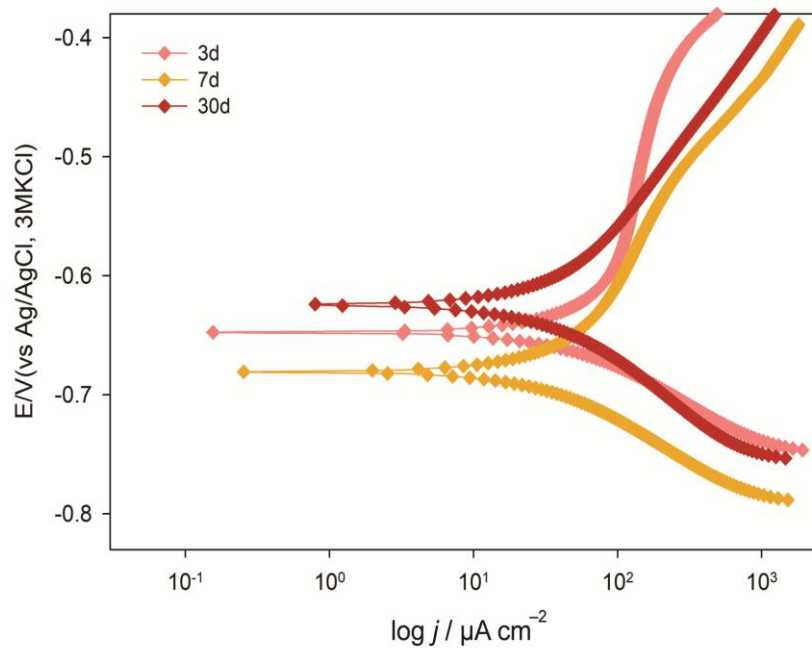
Negativan učinak PA na stvaranje oksidnog filma na površini čelika A36 u umjetnom morskom okolišu potvrđen je EIS spektrima snimljenim nakon 14 dana inkubacije u biotičkom mediju kako je prikazano u Nyquistovim i Bodeovim dijagramima (slika 17). Dodatak AAE u biotički medij doveo je do povećanja ukupne impedancije sustava u usporedbi s biotičkim i abiotičkim medijem. Kao što se može vidjeti iz tablice 8, dodatak AAE u biotički medij, značajno je povećao otpor prijenosu naboja,  $R_2$  do 531,1  $\Omega cm^2$ , što je više od vrijednosti postignute u abiotičkom mediju (255,5  $\Omega cm^2$ ) i biotičkom mediju (56,7  $\Omega cm^2$ ) za isto vrijeme inkubacije. U usporedbi s abiotičkim medijima, niže vrijednosti otpora filma,  $R_1$  postignute su u prisutnosti bakterije, ali je dodatak AAE biotičkom mediju doveo do povećanja  $R_1$  vrijednosti što ukazuje na to da se otpornost formiranog filma u prisutnosti AAE povećava, što može biti povezano s adsorpcijom fenolnih kiselina na površinu čelika A36 tijekom inkubacije u inhibiranom mediju. EIS rezultati potvrdili su negativan utjecaj PA na formiranje oksidnog filma na površini čelika A36 u umjetnoj morskoj vodi, dok je dodatak AAE biotičkom mediju inhibirao utjecaj PA.

#### 4. 2. 2. 2. Potenciodinamička polarizacija

Polarizacijske krivulje snimljene na elektrodama od čelika A36 u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u abiotičkom i biotičkom mediju u različitom vremenskom periodu prikazane su na slikama 18 i 19. Korozijski parametri dobiveni na temelju eksperimentalnih rezultata sa slike 18 i 19 prikazani u tablici 9.



Slika 18. Polarizacijske krivulje snimljene na čeliku A36 u otopini umjetne morske vode, nakon inkubacije u abiotičkom mediju s brzinom promjene potencijala od  $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .



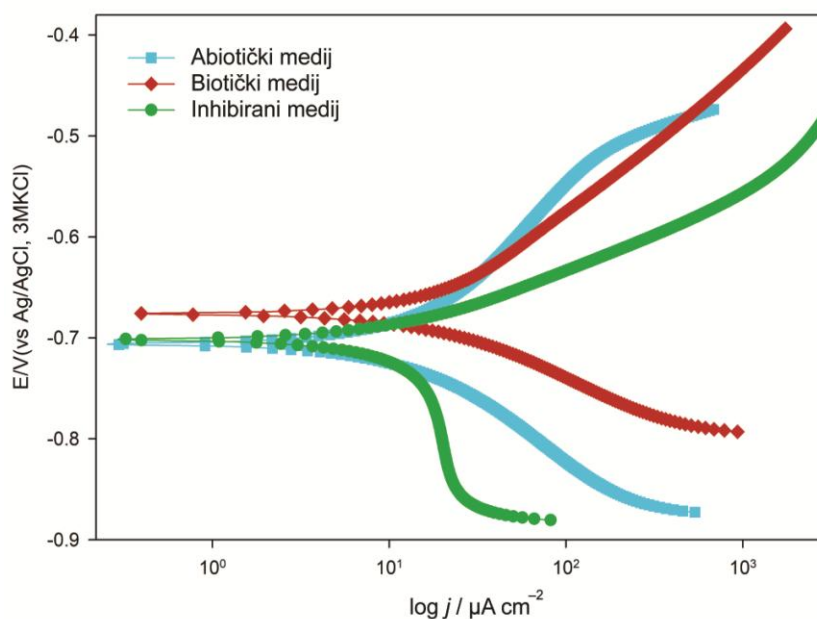
Slika 19. Polarizacijske krivulje snimljene na čeliku A36 u otopini umjetne morske vode, nakon inkubacije u biotičkom mediju s brzinom promjene potencijala od  $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Tablica 9. Vrijednosti korozijskih parametara za elektrode od čelika A36 u otopini umjetne morske vode, nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom i biotičkom mediju dobivene analizom eksperimentalnih rezultata sa slika 18 i 19.

Medij	Vrijeme inkubacije	$b_a$	$-b_c$	$E_{kor}$	$j_{kor}$	$r_{kor}$
		V dec <sup>-1</sup>	V dec <sup>-1</sup>	V	μA cm <sup>-2</sup>	μg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
Abiotički	3d	0,086	0,084	-0,659	12,31	24,5
	7d	0,116	0,077	-0,684	7,53	14,9
	30d	0,157	0,137	-0,634	5,19	10,3
Biotički	3d	0,102	0,053	-0,624	30,83	61,2
	7d	0,073	0,122	-0,681	28,49	56,6
	30d	0,096	0,135	-0,634	33,33	66,6

Polarizacijske krivulje čelika A36 inkubiranog u abiotičkom mediju tijekom 3, 7 i 30 dana pokazuju pad gustoće korozijske struje s povećanjem vremena inkubacije. Za abiotički medij, izračunate brzine korozije čelika A36 smanjivale su se s povećanjem vremena inkubacije, dok je dodatak *P. aeruginosa* (PA) u umjetnu morsku vodu ubrzao procese korozije na površinama čelika A36, što je potvrđeno povećanjem vrijednosti  $r_{kor}$  dobivenih za elektrode inkubirane u biotičkom mediju u usporedbi s abiotičkim medijem za jednako vrijeme inkubacije (tablica 9). Negativan utjecaj PA na stvaranje oksidnog filma na čeliku A36 u ASWB također je očit iz PP krivulja dobivenih za elektrode inkubirane u biotičkom mediju, gdje je primijećen porast anodnih i katodnih gustoća struje u usporedbi s abiotičkim medijem. Kao što je vidljivo iz dobivenih PP rezultata (slike 18 i 19, tablica 9), veće vrijednosti  $j_{kor}$  zabilježene su za biotički medij u usporedbi s onima dobivenim za abiotički medij (slika 18), što potvrđuje trendove uočene u rezultatima EIS. Dodatak bakterije umjetnoj morskoj vodi rezultirao je povećanjem gustoće struje korozije tijekom 30 dana inkubacije s 5,19 μA cm<sup>-2</sup> (abiotički medij) na 33,3 μA cm<sup>-2</sup> (biotički medij).

Na slici 20. predočene su polarizacijske krivulje čelika A36 snimljene u otopini umjetne morske vode nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju. Korozijski parametri dobiveni na temelju eksperimentalnih rezultata sa slike 20 prikazani su u tablici 10 zajedno s inhibicijskom djelotvornosti AAE dodanog u korozivni medij izračunate uz pomoć jednadžbi 3.6. i 3.7.



Slika 20. Polarizacijske krivulje snimljene na elektrodi od čelika A36 u otopini umjetne morske vode, nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju s brzinom promjene potencijala od  $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Tablica 10. Vrijednosti korozivskih parametara za čelik A36 u otopini umjetne morske vode, nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju dobivene analizom eksperimentalnih rezultata sa slike 20.

Medij	$b_a$	$-b_c$	$E_{kor}$	$j_{kor}$	$IE$
	$\text{V dec}^{-1}$	$\text{V dec}^{-1}$	V	$\mu\text{A cm}^{-2}$	%
Abiotički	0,088	0,077	-0,706	6,82	–
Biotički	0,112	0,071	-0,676	14,07	–
Inhibirani	0,048	0,080	-0,702	5,56	60,48

Kako je vidljivo na slici 20, tijekom 14 dana inkubacije radnih elektroda dodatak AAE doveo je do smanjenja gustoće korozivske struje čelika A36 u usporedbi s uzorcima izloženim PA. Dodatno, brzina redukcijskih reakcija za biotički medij povećala se sa smanjenjem primijenjenog potencijala, što ukazuje na to da su katodne reakcije bile kontrolirane prijenosom naboja [71, 135].

Kao što se može vidjeti iz tablice 10, najviša gustoća korozivske struje od  $14,07 \mu\text{A cm}^{-2}$  postignuta je tijekom 14 dana inkubacije elektroda biotičkom mediju, dok je najniža gustoća korozivske struje od  $5,56 \mu\text{A cm}^{-2}$  postignuta u inhibiranom mediju, što sugerira da

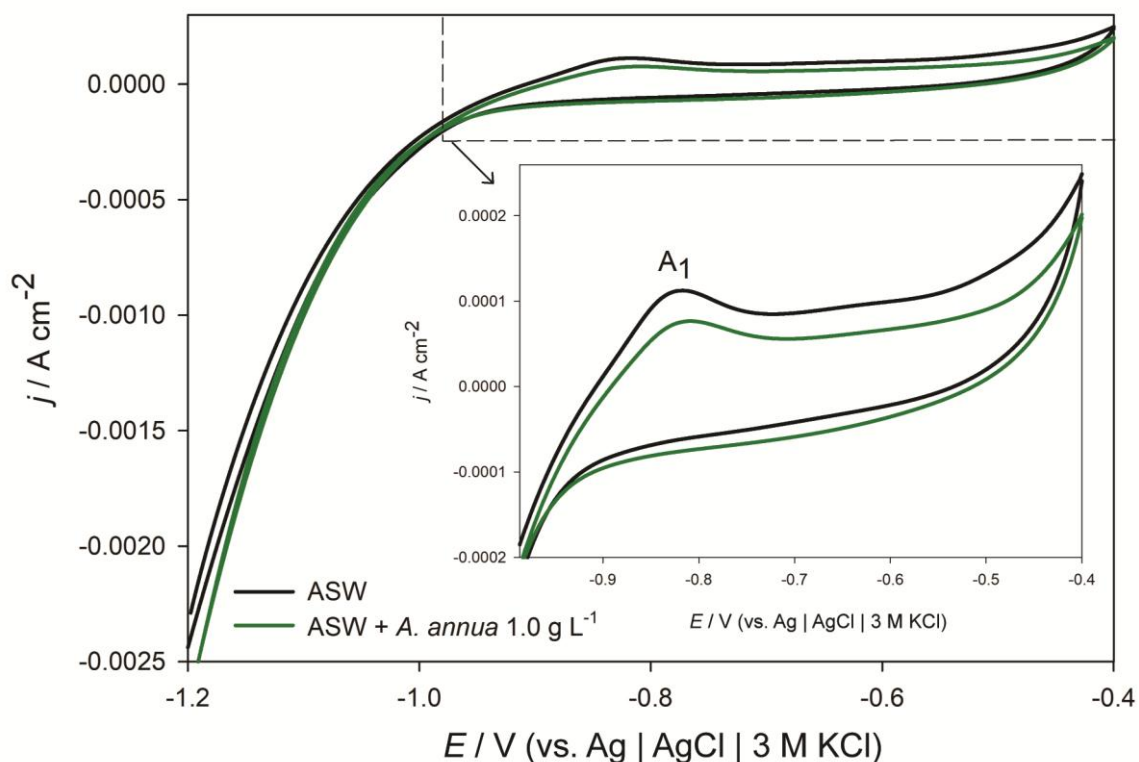
*A. annua* inhibira korozijske procese izazvane bakterijom. Vrijednosti katodnih Tafelovih nagiba slične su za sva tri medija, dok je vrijednost anodnog Tafelovog nagiba u prisutnosti AAE ( $b_a = 0,048 \text{ V dec}^{-1}$ , tablica 10) niža od onih zabilježenih za abiotički ( $b_a = 0,088 \text{ V dec}^{-1}$ , tablica 10) i biotički medij ( $b_a = 0,112 \text{ V dec}^{-1}$ , tablica 10). Najviša brzina korozije od  $27,9 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  izračunata je za elektrode izložene biotičkom mediju, nakon čega slijede vrijednosti od  $13,5 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  i  $11,0 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  izračunate redom za abiotički, odnosno inhibirani medij. PP krivulje i parametri korozije dobiveni za elektrode od čelika A36 inkubirane u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju (slika 20 i tablica 10) potvrdili su da je bakterija *P. aeruginosa* ubrzala koroziju čelika A36 u umjetnoj morskoj vodi dok je dodatak AAE doveo do sniženja gustoće korozijske struje i brzine korozije, što je u skladu s elektrokemijskim podacima dobivenim EIS mjerenjima. Djelotvornost inhibitora izračunata uz pomoću jednadžbe 3.6 i 3.7, iznosila je 60% (tablica 10).

#### 4. 2. 2. 3. *Mehanizam adsorpcije biljnog ekstrakta*

Djelotvornost ekstrakta *Artemisia annua* L. (AAE) kao inhibitora korozije legure čelika A36 u umjetnoj morskoj vodi bez prisutnosti bakterije dodatno je ispitano CV, EIS i PP mjerenjima bez i sa dodatkom različitih koncentracija slatkog pelina.

##### 4. 2. 2. 3. 1. *Ciklička voltametrij*

Elektrokemijsko ponašanje čelika A36 u otopini umjetne morske vode bez i s prisustvom inhibitora (koncentracija  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) prikazano je cikličkim voltamogramima (slika 21) snimljenim između potencijala katodne granice  $E_{k.g.} = -1,2 \text{ V}$  i potencijala anodne granice  $E_{a.g.} = -0,4 \text{ V}$  uz brzinu promjene potencijala od  $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ .



Slika 21. Ciklički voltamogrami snimljeni na čeliku A36 u umjetnoj morskoj vodi (ASW), bez i s dodatkom inhibitora, koncentracije  $1 \text{ g L}^{-1}$  (označeno na slici) s brzinom promjene potencijala od  $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ .

Polarizacijom elektrode pri brzini promjene potencijala od  $30 \text{ mV s}^{-1}$ , na anodnom dijelu voltamograma čelika A36 snimljenog u umjetnoj morskoj vodi (slika 21) uočava se jedan oksidacijski vrh ( $A_1$ ) na oko  $-0,820 \text{ V}$ , koji odgovara oksidaciji  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{ads})}$  u  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$  oksid, odnosno formiranju magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [138, 139]. Magnetit je miješani oksid čija se molekulska formula tekođer može pisati kao  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dodatak AAE otopini ASW (slika 21) doveo je do pada gustoće anodne struje ( $j$ ) koje odgovara formiranju  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$  oksida na sučelju elektroda/elektrolit ( $A_1$ ). Na voltamogramima se uočava pojava pasivnog područja, odnosno područja u kojem je struja neovisna o povećanju potencijala (od  $-0,750 \text{ V}$  do  $-0,520 \text{ V}$ ) i gdje dolazi do podebljavanja pasivnog filma. Nagli porast anodne struje, na potencijalu  $-0,400 \text{ V}$ , povezan je s procesom razvijanja kisika na elektronski vodljivom oksidnom filmu. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma nije zabilježen niti jedan reduksijski strujni vrh, što upućuje na zaključak da je formirani film na površini elektrode vrlo stabilan [124, 140, 141]. Ukupni naboj utrošen u procesima oksidacije,  $Q_A$  je s dodatkom AAE snižen (Slika 21). Količina naboja od 20,6

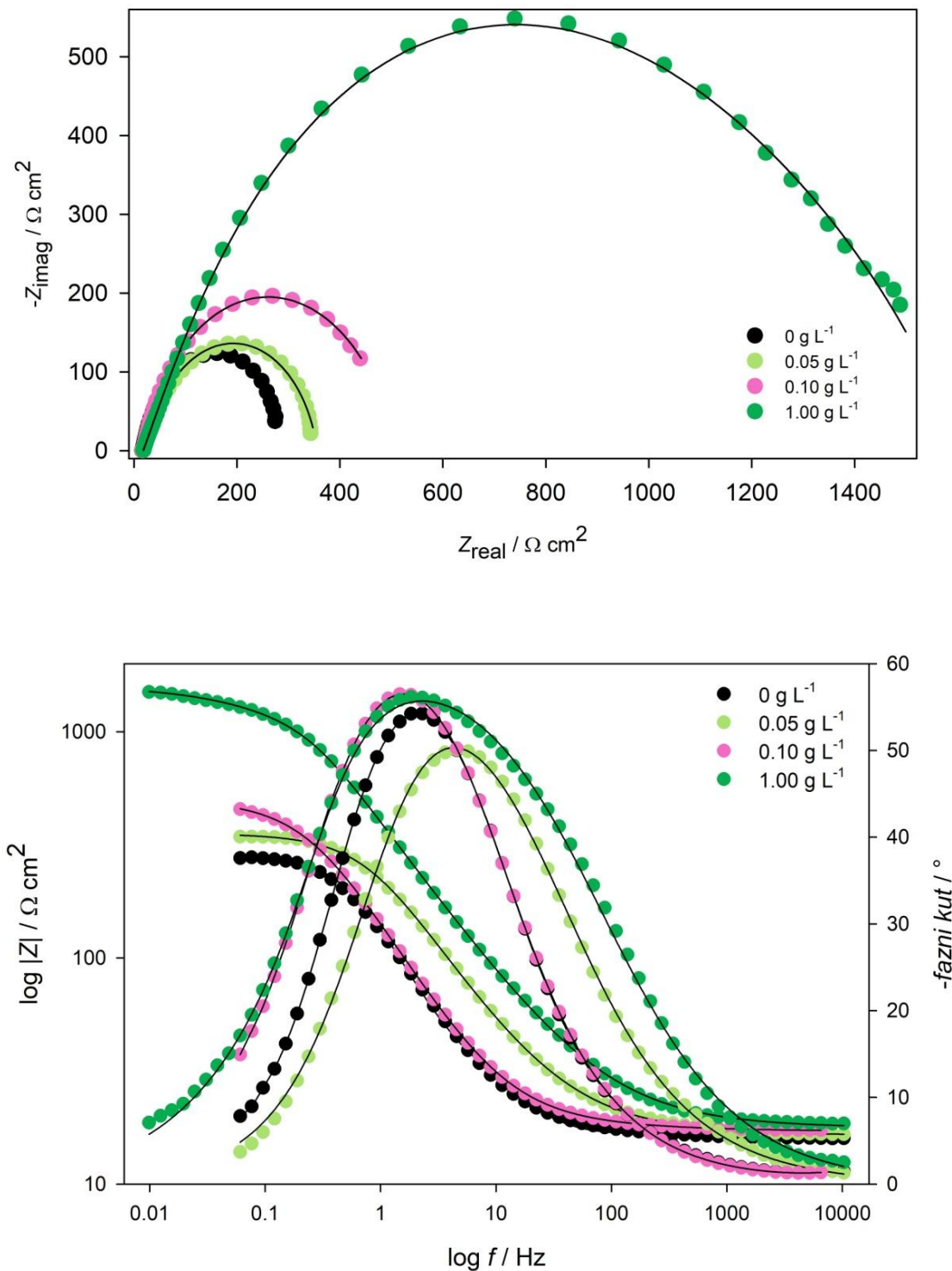


$\mu\text{C cm}^{-2}$  odgovara filmu debljine 5,41 pm (ASW), dok količina naboja od  $10,60 \mu\text{C cm}^{-2}$  odgovara filmu debljine 2,78 pm (s dodatkom AAE). Djelotvornost AAE kao inhibitora korozije čelika A36 u umjetnoj morskoj vodi izračunata iz CV podataka iznosila je 48,5% .

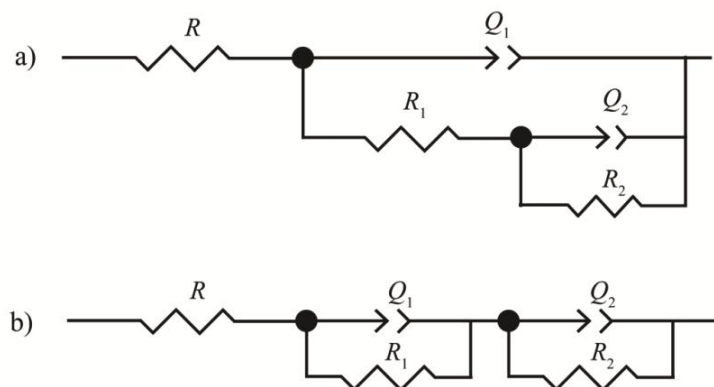
#### 4. 2. 2. 3. 2. *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija*

Nakon redukcije spontano nastalog oksidnog filma na potencijalu  $-1,20 \text{ V}$  u trajanju od 5 sekundi, spektri su snimani na potencijalu otvorenog kruga,  $E_{\text{OCP}}$ , koji je određen nakon stabilizacije elektrode u vremenu od 60 minuta u otopini umjetne morske vode bez i s dodatkom različitih koncentracija slatkog pelina. Vrijednost  $E_{\text{OCP}}$  za čisti elektrolit iznosila je  $-0,602 \text{ V}$ , dok su uz dodatak *A. annua* zabilježene sljedeće vrijednosti:  $-0,625 \text{ V}$  za  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ ,  $-0,622$  za  $0,10 \text{ g L}^{-1}$  i  $-0,542$  za  $1,00 \text{ g L}^{-1}$ . Prije svakog mjerenja elektroda je polarizirana u trajanju od 30 minuta na željenim potencijalima.

Spektri impedancije, predstavljeni Nyquistovim i Bodeovim dijagramima, prikazani su na slici 22. Eksperimentalni rezultati snimljeni na čeliku A36 u otopini umjetne morske vode (ASW) usklađeni su s ekvivalentnim električnim krugom (EEK) prikazanim na slici 23a, dok su rezultati pri dodatku ekstrakta *A. annua* (AAE) usklađeni s EEK prikazanim na slici 23b. U prikazanim EEK,  $R$  predstavlja otpor elektrolita koji je za sva mjerenja iznosio  $17,0 \Omega \text{ cm}^2$ . Prva vremenska konstanta predstavlja otpor  $R_1$  i kapacitet formiranog filma  $Q_1$ , dok druga vremenska konstanta predstavlja otpor prijenosu naboja na međufaznoj granici elektroda/elektrolit  $R_2$  i kapacitet električnog dvosloja  $Q_2$ . Vrijednosti elemenata EEK prikazane su u tablici 11.



Slika 22. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra snimljenog na elektrodi od čelika A36 u umjetnoj morskoj vodi, bez i s dodatkom različitih koncentracija slatkog pelina (označeno na slici). Simboli prikazuju eksperimentalne, a linije modelirane podatke.



Slika 23. Ekvivalentni električni krugovi korišteni u modeliranju impedancijskih spektara prikazanih na slici 22.

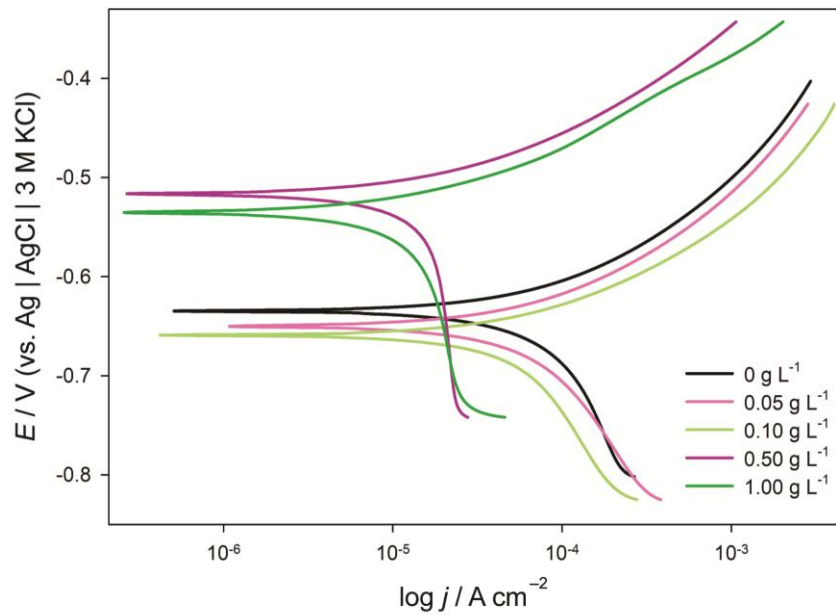
Tablica 11. Vrijednosti elemenata kruga dobivene analizom impedancijskog spektra elektrode od čelika A36 sa slike 22.

$\gamma$ $\text{g L}^{-1}$	$R_1$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Q_1 \times 10^3$ $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_1$	$R_2$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Q_2 \times 10^3$ $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_2$	$\theta$	$\frac{IE}{\%}$
0	37,1	1,46	0,867	247,4	1,39	0,912	–	–
0,05	61,4	3,85	0,851	290,5	0,76	0,905	0,19	19,3
0,10	80,6	1,48	0,882	367,3	32,6	0,945	0,47	46,6
1,00	302,9	0,95	0,896	1109,2	11,8	0,996	0,80	79,9

Nyquistovi dijagrami impedancijskih spektara snimljeni nakon 1 sata uranjanja uzoraka čelika A36 u ASW bez i s dodatkom AAE pokazuju jasno definiranu kapacitivnu petlju. Evidentno je da s povećanjem koncentracije AAE raste i polumjer kapacitivnog polukruga, što ukazuje na povećanje otpora površinskog sloja formiranog na površini čelika A36 legure u prisutnosti AAE, kao i na povećanje otporu prijenosa naboja na sučelju elektroda/ASW (tablica 11). Navedeno se može pripisati adsorpcijskim procesima koji se vjerojatno odnose na adsorpciju fenolnih kiselina na površinu čelika A36 [6, 71, 124, 151]. Maksimum učinkovitosti inhibicije od 80% postignut je uz dodatak najviše koncentracija AAE.

#### 4. 2. 2. 3. 3. Potenciodinamička polarizacija

Na slici 24 predočene su polarizacijske krivulje snimljene na elektrodi od čelika A36 u otopini umjetne morske vode, bez i sa dodatkom različitih koncentracija slatkog pelina (označeno na slici). Korozijski parametri dobiveni na temelju eksperimentalnih rezultata sa slike 24 prikazani su u tablici 12.



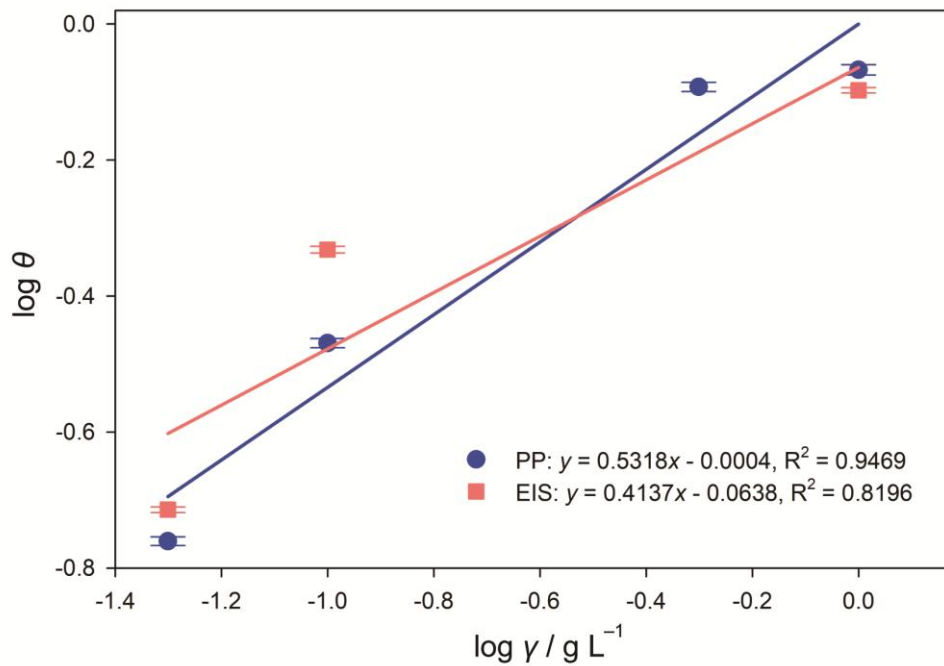
Slika 24. Polarizacijske krivulje snimljene na elektrodi od čelika A36 u otopini umjetne morske vode bez i sa dodatkom različitih koncentracija ekstrakta *A. annua* (označeno na slici) s brzinom promjene potencijala od  $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Tablica 12. Vrijednosti korozijskih parametara za čelik A36 u otopini umjetne morske vode bez i sa dodatkom različitih koncentracija slatkog pelina dobivene analizom eksperimentalnih rezultata sa slike 24.

$\gamma$ $\text{g L}^{-1}$	$b_a$ $\text{V dec}^{-1}$	$-b_c$ $\text{V dec}^{-1}$	$E_{\text{kor}}$ $\text{V}$	$j_{\text{kor}}$ $\mu\text{A cm}^{-2}$	$\theta$	$IE$ $\%$
0	0,082	0,143	-0,635	43,6	–	–
0,05	0,081	0,136	-0,607	36,0	0,17	17,4
0,10	0,063	0,105	-0,659	28,8	0,34	33,9
0,50	0,062	0,135	-0,524	8,4	0,81	80,8
1,00	0,054	0,114	-0,540	6,3	0,86	85,6

Rezultati analize potenciodinamičke polarizacije na elektrodama od čelika A36 (slika 24) dali su uvid u osnovne korozijske parametre poput korozijskog potencijala  $E_{kor}$ , gustoće struje korozije  $j_{kor}$ , anodnog i katodnog nagiba Tafelovih pravaca  $b_a$  i  $b_k$ . Dobiveni korozijski parametri na elektrodi od čelika A36 (tablica 12) pokazuju smanjenje  $j_{kor}$  u otopini ASW kod svih korištenih koncentracija AAE. Dodatak AAE ne uzrokuje značajne promjene u vrijednostima katodnog i anodnog Tafelovog nagiba. Povećanjem koncentracije AAE povećava se i prekrivenost površine čelika A36 inhibitorom, gdje je maksimum učinkovitosti inhibicije (85,6%) zabilježen pri najvećoj koncentraciji AAE ( $1,00 \text{ g L}^{-1}$ ). Istovremeno, došlo je do pomjeranja  $E_{kor}$  u pozitivnom smjeru uslijed smanjenja brzine anodnih reakcija, pri čemu je najveći pomak  $E_{kor}$  zabilježen pri najvećoj koncentraciji AAE. S obzirom da je pomak korozijskog potencijala  $E_{kor}$  prema pozitivnijim vrijednostima veći od 85 mV, AAE se može klasificirati kao anodni inhibitor čelika A36 u umjetnoj morskoj vodi [6, 124].

Prekrivenost površine elektrode ekstraktom slatkog pelina koja je izračunata na temelju EIS i PP rezultata (tablice 11 i 12) pomoću jednadžbi 3.5 i 3.6, korištena je za evaluaciju adsorpcijskog mehanizma ekstrakta na površinu čelika A36 u umjetnoj morskoj vodi. Linearna korelacija je postignuta Freundlichovom adsorpcijskom izotermom, kao što je prikazano na slici 25.



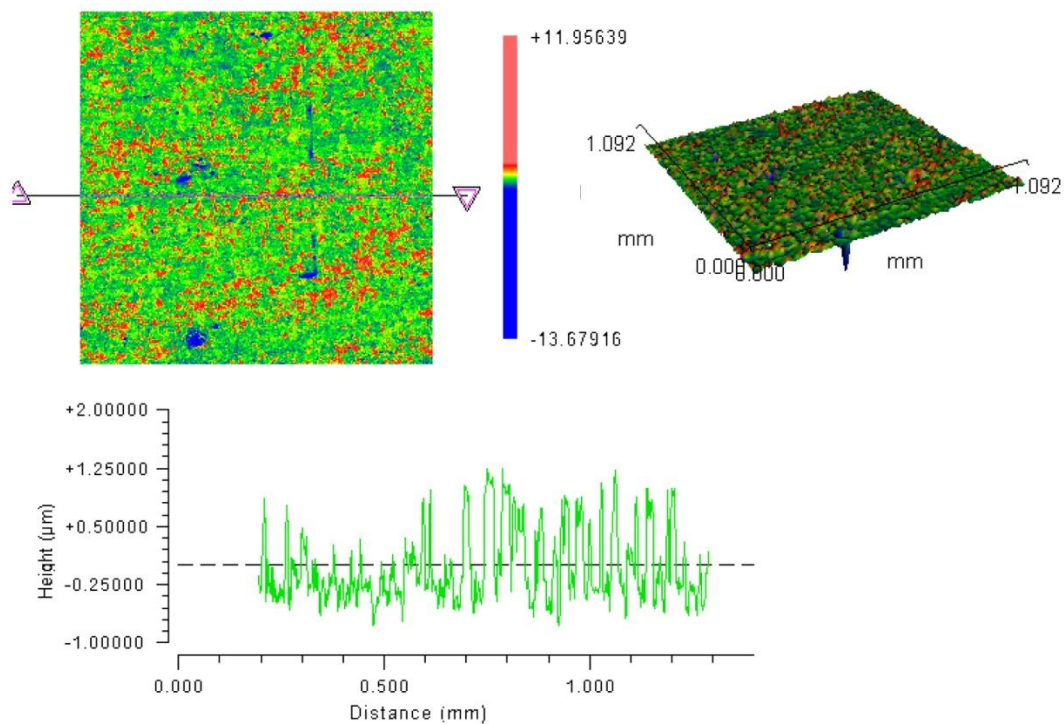
Slika 25. Freundlichova adsorpcijska izoterma za vodeni ekstrakt slatkog pelina na elektrodi od čelika A36 u otopini umjetne morske vode.

Vrijednosti adsorpcijske konstante,  $K$  i Gibbsove slobodne energije,  $\Delta G$  izračunate iz EIS i PP podataka uz pomoć jednadžbe 3.8 i 3.9 su bile sljedeće:  $K = 0,863$  i  $\Delta G = -16,76 \text{ kJ mol}^{-1}$  (EIS),  $K = 0,999$  i  $\Delta G = -17,12 \text{ kJ mol}^{-1}$  (PP). Dobiveni rezultati upućuju na to da su glavne komponente AAE za površinu ispitivane legure vezane slabim elektrostatskim interakcijama [131, 132].

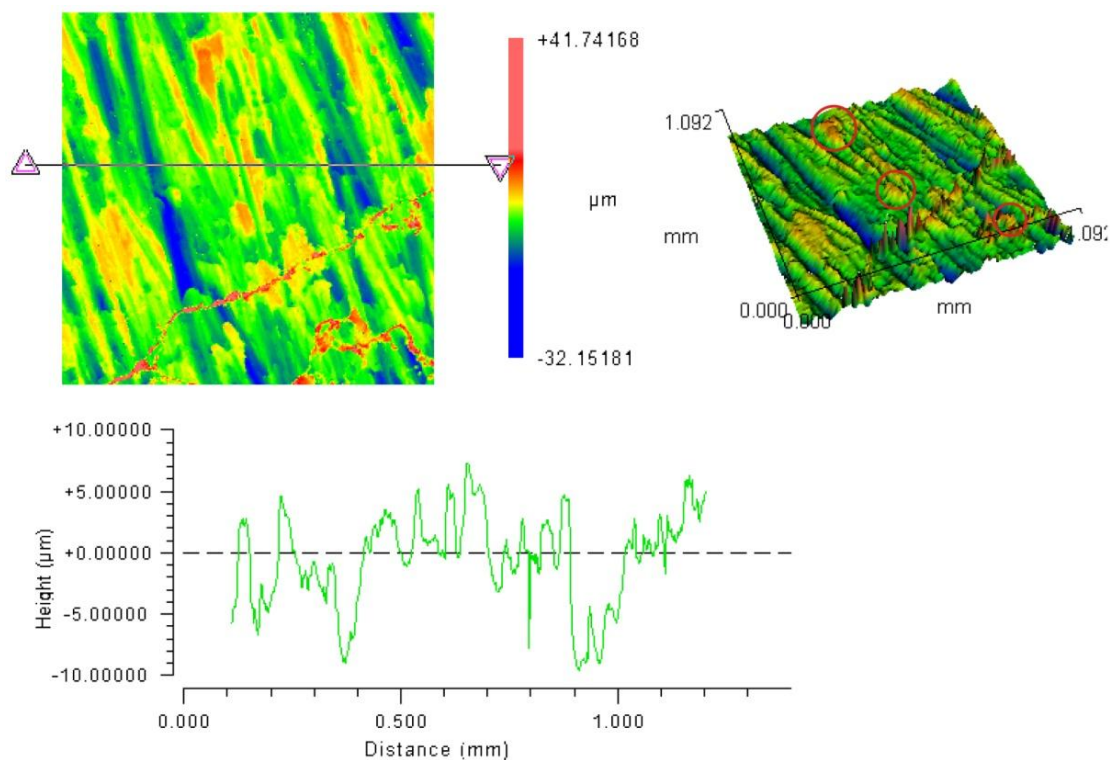
### 4. 2. 3. Analiza površine i karakterizacija oksidnog filma

#### 4. 2. 3. 1. Beskontaktna optička profilometrija

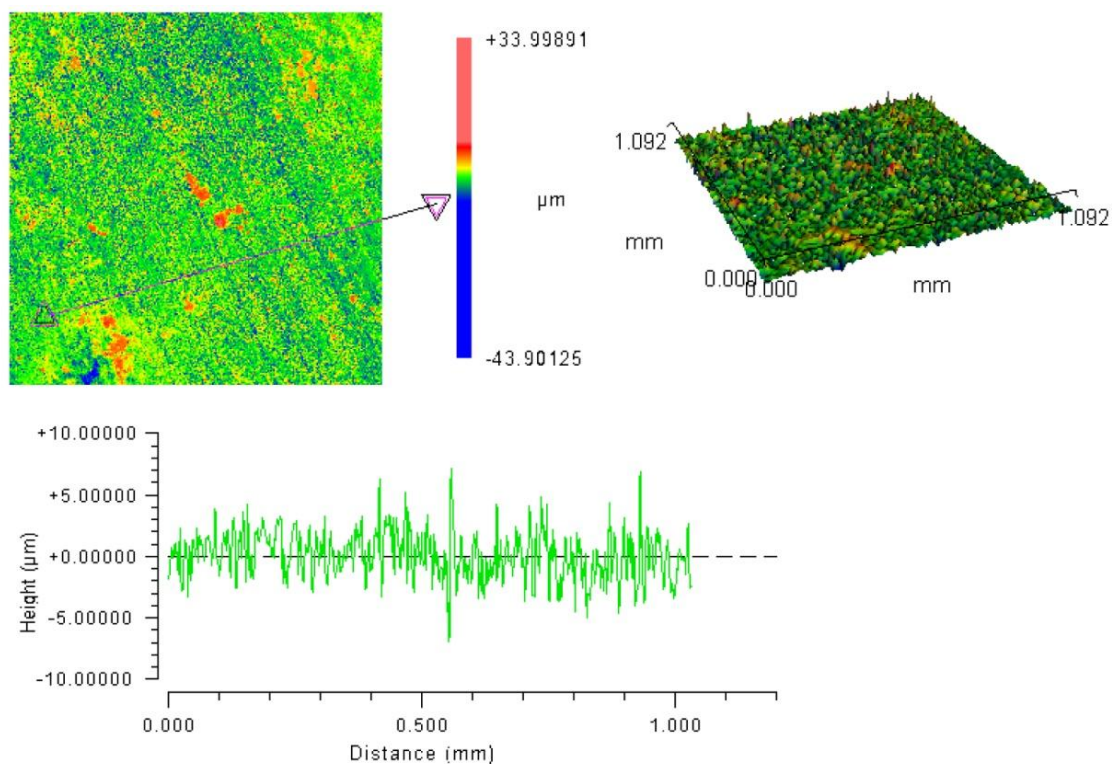
Rezultati profilometrijske analize elektroda od čelika A36 koje su bile izložene abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju 21 dan prikazani su na slikama 26-28.



Slika 26. 2D i 3D profili površine elektrode od čelika A36 koja je bila izložena abiotičkom mediju u trajanju od 21 dan.



Slika 27. 2D i 3D profili površine elektrode od čelika A36 koja je bila izložena biotičkom mediju u trajanju od 21 dan.



Slika 28. 2D i 3D profili površine elektrode od čelika A36 koja je bila izložena inhibiranom mediju u trajanju od 21 dan.



Trodimenzionalni (3D) i linearni (2D) profili tretiranih elektroda od čelika A36 otkrili su da je prisutnost bakterije izazvala značajno oštećenje površine čelika A36 u obliku površinskih pukotina (slika 27). Kao što se vidi na sl. 27, također je zabilježena prisutnost istaloženih proizvoda korozije/biokorozije na rubovima oštećenja, visine  $\sim 5 \mu\text{m}$ . Primjećena oštećenja mogu se pripisati stvaranju biofilma i djelovanju klorida na oksidni sloj čije je formiranje/djelovanje započelo na blagim oštećenjima nastalim tijekom mehaničke obrade ispitivanog materijala. Navedeno se uočava po defektima u obliku štapića koji nalikuju bakterijskim stanicama otkrivenih na elektrodama izloženim biotičkom mediju. Ovakva oštećenja nisu primijećena na elektrodama izloženim abiotičkom (slika 26), niti inhibiranom mediju (slika 28). Odsutnost bakterije u ASWB dovela je do stvaranja površinskog filma s prosječnom hrapavošću od  $\sim 0,376 \mu\text{m}$ . Točkasta oštećenja koja su primijećena na uzorcima izloženim sterilnoj umjetnoj morskoj vodi (slika 26) mogu se pripisati napadima klorida koji su oštetili zaštitni film [1, 3, 4, 6, 8, 14]. Prosječna hrapavost površinskog sloja formiranog tijekom 21 dana inkubacije elektroda od čelika A36 u biotičkom mediju bila je  $\sim 3,001 \mu\text{m}$ . Dodatak slatkog pelina (AAE) biotičkom mediju rezultiralo je smanjenjem oštećenog područja i stvaranjem ujednačenijeg površinskog filma s prosječnom hrapavošću od  $\sim 1,472 \mu\text{m}$ .

**4. 2. 3. 2. SEM-EDS analiza**

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je vrlo moćan alat za snimanje biofilma, a u kombinaciji s energetsom disperzivnom spektroskopijom (EDS) može ponuditi vrijedan uvid u elementarni sastav produkata korozije i biokorozije nastalih na metalnoj površini [142]. Elementarni sastav proizvoda korozije sastruganih s površina čelika A36 koji su bili izloženi biotičkom i inhibiranom mediju analiziran SEM-om u kombinaciji s EDS-om dan je u tablici 13.

Tablica 13. Rezultati EDS analize produkata korozije nastalih na površinama čelika A36 izloženih biotičkom (BM) i inhibiranom mediju (IM) u trajanju od 21 dan.

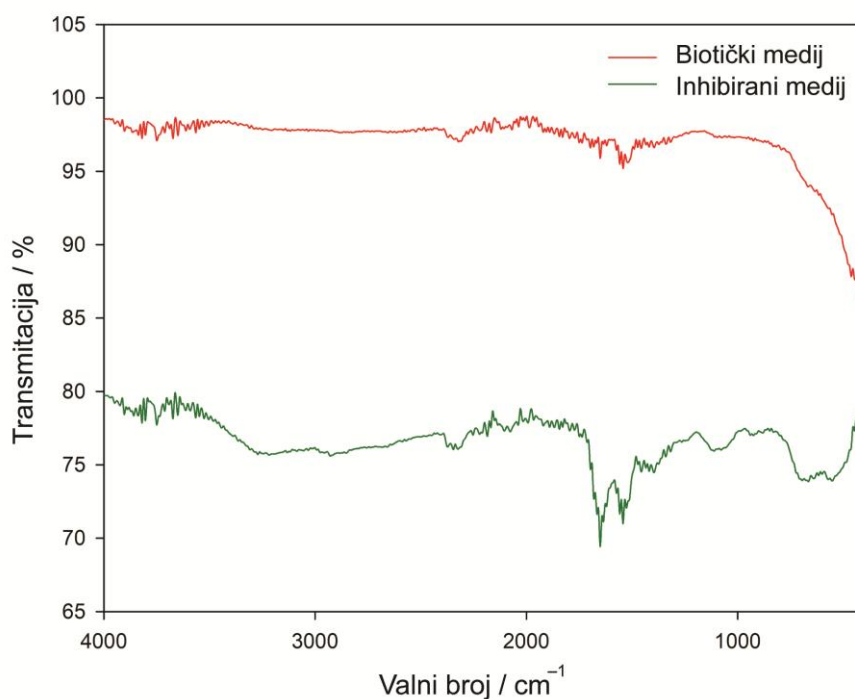
Atomski broj	Kemijski element		Biotički medij		Inhibirani medij	
	Simbol	Ime	Atomski (%)	Maseni (%)	Atomski (%)	Maseni (%)
26	Fe	Željezo	13,61	34,17	13,62	37,6
8	O	Kisik	44,95	32,32	46,57	36,82
6	C	Ugljik	25,27	13,64	32,85	19,5
20	Ca	Kalcij	7,35	13,23	0,16	0,31
7	N	Dušik	7,37	4,64	5,31	3,68
17	Cl	Klor	0,39	0,62	0,18	0,31
15	P	Fosfor	0,42	0,58	-	-
12	Mg	Magnezij	0,23	0,25	0,25	0,3
16	S	Sumpor	0,14	0,21	0,16	0,25
11	Na	Natrij	-	-	0,31	0,35

Kao što je vidljivo iz tablice 13, nešto veće količine željeza i kisika zabilježene su na produktima korozije sastruganim s površine A36 koja je inkubirana u inhibiranom mediju 21 dan. Elementi kao što su O, C i N mogu se pripisati elementarnom sastavu biofilma [129, 136], dok se elementi kao što su Ca, Cl, Mg, Na koji potječu od kemijskog sastava ASWB mogu pripisati adsorpciji hidratiziranih iona na metalnim površinama ili taloženju ovih elemenata u nekom obliku taloga. Veća količina klorida otkrivena je na površini A36 inkubiranoj u biotičkom mediju što može ukazivati na veću osjetljivost ovih uzoraka na Cl<sup>-</sup> korozijski napad u usporedbi s uzorcima inkubiranim u inhibiranom mediju.

Osim toga, viši sadržaj ugljika otkriven na površini A36 inkubiranoj u inhibiranom mediju mogao bi se pripisati adsorpciji polifenola pronađenih u ekstraktu *A. annua*, što ukazuje da bi dio kisika pronađen u ovim uzorcima mogao odgovarati funkcionalnim skupinama polifenolnih spojeva koji su adsorbirani na metalnoj površini tijekom inkubacije u inhibiranom mediju [136].

#### 4. 2. 3. 3. FTIR analiza

FTIR spektri površine čelika A36 snimljenih nakon 14 dana inkubacije radnih elektroda u biotičkom i inhibiranom mediju prikazani su na slici 29.



Slika 29. FTIR spektri A36 površina koje su bile inkubirane biotičkom i inhibiranom mediju u trajanju od 14 dana.

U FTIR spektru površine čelika A36 inkubirane u biotičkom mediju zabilježena su samo dva pika. Prvi pik koji se javlja na valnom broju oko  $1540\text{ cm}^{-1}$  mogao bi odgovarati ili vibraciji rastezanja primarnih N–H skupina [143] koje su povezane sa strukturom biofilma formiranog na površini A36, ili –OH vibraciji molekula vode [144]. Pozornost je privukao široki pik koji se pojavio u rasponu od  $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  budući je slična vibracija u

ovom području prethodno opisana za željezov oksohidroksid [145]. Pik u ovom području predstavlja preklapanje vibracije Fe–O–H savijanja i Fe–O istezanja [146]. Vrpce koje se pojavljuju oko  $680\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju tipičnim simetričnim rastezanjima unutarnjih M–O vibracija gdje M može predstavljati metal. Oblik čestica upakiranih u kristalnu strukturu može utjecati na vibracije istezanja Fe–O i savijanja Fe–O–OH [147]. Sukladno tome, vibracijske vrpce koje se pojavljuju u FTIR spektrima površine A36 koja je inkubirana u biotičkom mediju mogle bi odgovarati vibracijama Fe–O i Fe–O–H veza koje pripadaju Fe(III) hidroksidima i oksohidroksidima [148]. Ovo je dodatno potkrijepljeno pojavom vrpce koje odgovaraju vibraciji –OH skupine koja pripada vibracijama molekula vode ( $1540\text{ cm}^{-1}$ ).

U usporedbi s elektrodama koje su bili inkubirane u biotičkom mediju, FTIR spektri površine A36, snimljene nakon 14 dana inkubacije u inhibiranom mediju, također su pokazali pik na valnom broju oko  $1540\text{ cm}^{-1}$ , no u inhibiranom mediju primijećeno je još 7 dodatnih vibracijskih vrpca. Prvi široki vrh koji se pojavio oko  $3250\text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju –OH skupine unutar molekula vode [136, 146-150,], dok vrh na  $2900\text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju –OH organskih kiselina budući da oštar vrh koji se pojavio na  $1600\text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju C=O [151]. Oštar vrh koji se pojavio u na valnom broju  $1540\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibraciji –OH, C=C ili karbonilne skupine [152]. Srednji vrh koji se pojavio oko valnog broja  $1390\text{ cm}^{-1}$  pripisan je vibraciji C–H svijanja, dok je intenzivniji vrh na oko  $1090\text{ cm}^{-1}$  pripisan C–O vibracijama istezanja. S obzirom da su  $\text{COO}^-$  i  $\text{OH}^-$  vibracije također detektirane u uzorku AAE (slika 13), a rezultati HPLC analize potvrdili prisutnost derivata kafeinske i kininske kiseline (slika 12), može se zaključiti da su fenolne kiseline prisutne u AAE uspješno vezane za površinu čelika A36 tijekom inkubacije elektroda u inhibiranom mediju. Detektirane funkcionalne skupine sadrže kisik koji je poznat po svojoj visokoj gustoći naboja i bazičnosti koji mogu povećati elektron-donorski karakter površine metala [121, 129, 136]. Posljedično, adhezija bakterija na metalnu površinu vjerojatno je ometena adsorpcijom molekula AAE, poput kafeinske kiseline i njezinih derivata, na površini čelika A36 što je u skladu sa zaključcima izvedenim iz elektrokemijskih mjerenja.

Posljednja dva preklapajuća vrha koja su se pojavila oko  $700\text{ cm}^{-1}$  i  $550\text{ cm}^{-1}$  pripisana su Fe–O vibracijama koje pripadaju  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [153, 154]. Navedeno je u skladu s rezultatima cikličke voltametrije gdje je anodni pik pripisan formiranju  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (slika 21).

## 4. 2. 3. 4. ICP-OES

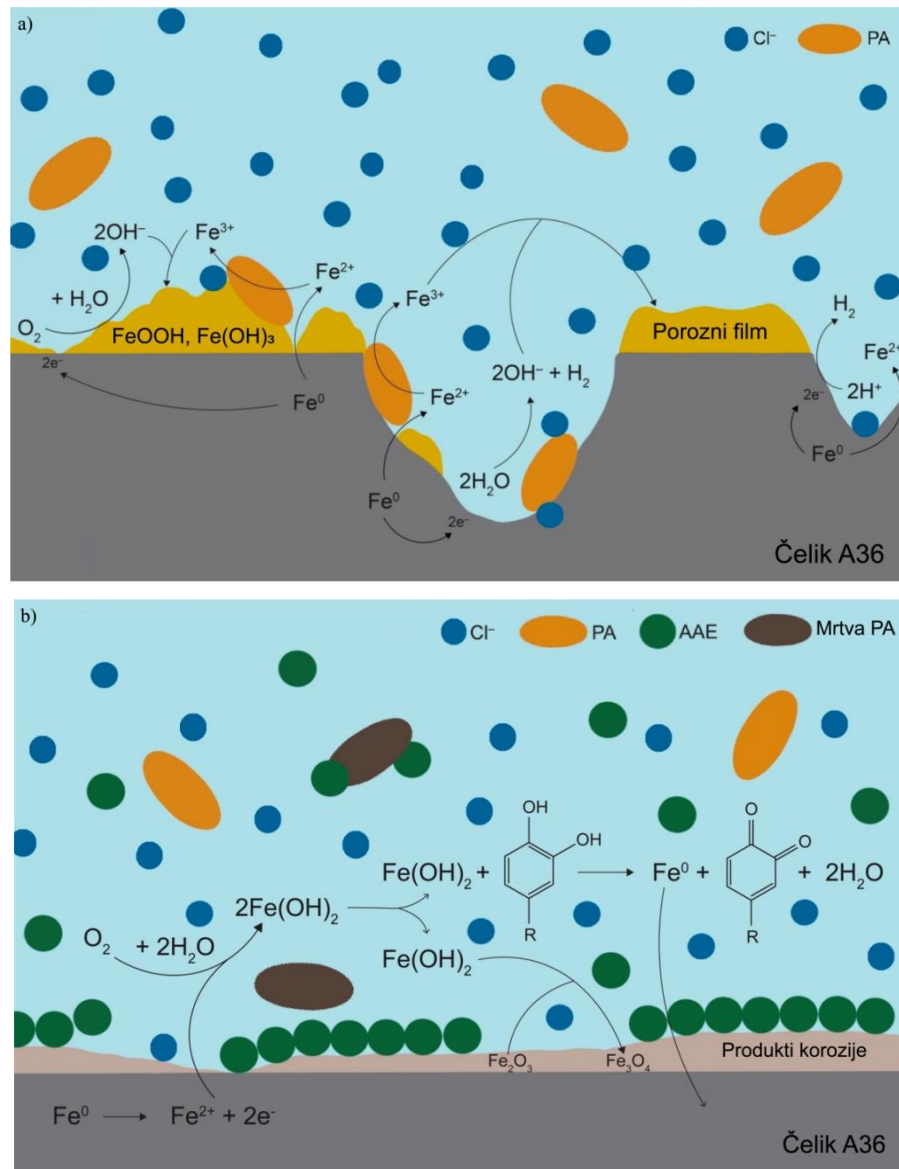
Koncentracije Fe, Cr, Mn, Mg i S oslobođene nakon kratkih testova uranjanja tretiranih elektroda od čelika A36 određene ICP-OES-om prikazane su u tablici 14.

Tablica 14. Koncentracije elemenata oslobođenih nakon kratkih testova uranjanja tretiranih elektroda od čelika A36 izmjerenih pomoću ICP-OES.

Medij	Element ( $\mu\text{g L}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )				
	Fe	Cr	Mn	Mg	S
Biotički	1516,35±7,94	11,77±0,40	41,54±0,28	29,13±0,23	5188,46±16,76
Inhibirani	35,01±0,28	1,58±0,01	11,40±0,19	21,31±0,20	242,11±4,51

Kao što se vidi iz tablice 14, koncentracija željeza u otopini smanjila se u prisutnosti *A. annua* u usporedbi s elektrodama inkubiranih u biotičkom mediju. Koncentracija kroma ( $1,58 \mu\text{g L}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ) detektirana za inhibirani medij bila je manja u usporedbi s  $11,77 \mu\text{g L}^{-1} \text{cm}^{-2}$  detektiranih za biotički medij. Isti trend uočen je za Mn i S. Nešto niža koncentracija magnezija zabilježena je za inhibirani medij ( $21,31 \mu\text{g L}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ), nego za biotički medij ( $29,13 \mu\text{g L}^{-1}$ ) što je u skladu sa SEM-EDS analizom produkata korozije sastruganih s tretiranih A36 površina. Gubitak Cr ( $11,77 \pm 0,40 \mu\text{g L}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ) i Fe ( $1516,35 \pm 7,94 \mu\text{g L}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ), kako je potvrđeno ICP-OES rezultatima (tablica 14), otežao je obnavljanje površinskog filma, koji je inducirao lokalizirano anodno otapanje metala. U prisutnosti AAE formiran je tanji i uniformiraniji film (slika 28), boljih zaštitnih svojstava (tablice 8, 10) koji je smanjio brzinu otapanja Fe i Cr, te inhibirao negativan utjecaj bakterije i kloridnih iona na rast i obnavljanje filma. Dokazani inhibicijski učinak *A. annua* na koroziju čelika A36 može se pripisati adsorpciji glavnih komponenti ekstrakta na površinu čelika A36 i formiranju  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (slike 21 i 29). Odsustvo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na čeliku A36 izloženom biotičkom mediju moglo bi biti odgovorno za ubrzanu koroziju čelika A36 u prisutnosti bakterije [14, 136]. Ograničavajući faktor za obnavljanje i rast površinskog filma mogla je biti i niska koncentracija kisika koja je potrošena u respiracijskim procesima bakterije (tablica 5).

Negativan utjecaj PA na stvaranje oksidnog filma na površini čelika A36 zajedno sa zaštitnim učinkom AAE protiv MIC ilustrirani su u shemi 1. Predloženi mehanizam prilagođen je u skladu s dobivenim eksperimentalnim dokazima i literaturnim izvorima [129, 155-161]



Shema 1. Ilustracije a) mehanizma korozije čelika A36 u umjetnoj morskoj vodi inokuliranoj s *P. aeruginosa* (PA) i b) zaštitnog djelovanja *A. annua* ekstrakta (AAE) protiv MIC čelika A36 u umjetnoj morskoj vodi inokuliranoj s PA.

Kao što je prikazano na shemi 1a, anodno otapanje željeza na površini čelika A36 u umjetnoj morskoj vodi praćeno je s dvije moguće katodne reakcije: redukcija kisika i vode [155]. Tijekom duljeg razdoblja inkubacije, kada je koncentracija otopljenog kisika

smanjena (tablica 5), protoni koji su oslobođeni metaboličkom aktivnošću bakterija također su mogli djelovati kao oksidansi, povećavajući tako brzinu korozije supstrata (tablica 9) i pH biotičkog medija (tablica 6). Uzimajući u obzir da *P. aeruginosa* može ubrzati procese oksidacije željeza na površini čelika [71, 129, 156] i da su reakcije na površinama čelika A36 inkubiranih u biotičkom mediju bile pod difuzijskom kontrolom, može se zaključiti da je bakterija *P. aeruginosa* ubrzala oksidaciju  $\text{Fe}^0$  u  $\text{Fe}^{2+}$ , ali je isto tako sudjelovala u oksidaciji  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\text{Fe}^{3+}$ , što je rezultiralo stvaranjem Fe(III) hidroksida i oksohidroksida. Obnavljanje i rast površinskog filma također su bili usporeni napadima agresivnih iona  $\text{Cl}^-$  [157, 158].

Dodatkom ekstrakta *A. annua* (AAE, shema 1b), aktivni spojevi poput kafeinske kiseline i njezinih derivata spontano su adsorbirani na površinu čelika A36 ( $\Delta G \approx -16,76 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Adsorpcija ovih molekula umanjila je aktivnu površinu metala i onemogućila adheziju bakterijskih stanica na površinu izloženu umjetnoj morskoj vodi. Nastali film dalje djeluje inhibirajuće na rast bakterijske kolonije na površini čelika A36 (slike 27 i 28) čime se oksidni film dodatno štiti od utjecaja *P. aeruginosa*. Svaka razlika u potencijalima između oštećenja ili nehomogenosti na površini metala i formiranog filma, rezultira protokom struje, čime se ubrzava oksidacija  $\text{Fe}^0$ . U ovom slučaju, fenolne kiseline i njihovi derivati prisutni u inhibiranom mediju mogu djelovati kao antioksidansi, reducirajući tako  $\text{Fe}^{2+}$  ione natrag u  $\text{Fe}^0$  [159, 160]. Svaka  $\text{Fe}^{2+}$  specija koja nije reducirana antioksidansom reagira s dostupnim  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i formira  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [161, 162].

### 4. 3. Čelik 304

#### 4. 3. 1. Metabolička aktivnost bakterije *P. aeruginosa*

Koncentracija otopljenog kisika u ispitivanom mediju prije i nakon 14 dana inkubacije radnih elektroda od čelika 304 u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju prikazana je u tablici 15. Kako je vidljivo u tablici 15, početna koncentracija kisika u ispitivanom mediju prije inkubacije iznosila je  $5,53 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ . Nakon 14 dana inkubacije, koncentracija otopljenog kisika u biotičkom mediju snizila se na  $1,06 \pm 0,07 \text{ mg L}^{-1}$ , što je gotovo upola niža koncentracija od one zabilježene u inhibiranom mediju ( $2,07 \pm 0,09 \text{ mg L}^{-1}$ ). Koncentracija otopljenog kisika, nakon 14 dana inkubacije elektroda u abiotičkom mediju iznosila je  $4,43 \pm 0,33 \text{ mg L}^{-1}$ . Rezultati upućuju na to da je različita koncentracija otopljenog kisika u istraživanim medijima mogla utjecati na elektrokemijsku ravnotežu obnavljanja i rasta oksidnog filma na elektrodi od čelika 304.

Tablica 15. Koncentracija otopljenog kisika u ispitivanom mediju prije i nakon inkubacije elektroda od čelika 304 u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju u trajanju od 14 dana, zabilježena pri 30 °C.

medij	O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )
Prije inkubacije	5,53±0,01
Abiotički	4,43±0,33
Biotički	1,06±0,07
Inhibirani	2,07±0,21

pH vrijednost ASWB izmjerena je prije inkubacije radnih elektroda i iznosila je  $7,21 \pm 0,02$ . pH vrijednosti medija koje su izmjerene nakon inkubacije elektroda od čelika 304 u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju prikazane su u tablici 16. Prilikom rane faze inkubacije (3-14 dana) radnih elektroda u abiotičkom mediju, pH vrijednost medija ostaje unutar početne pH vrijednosti, dok je nakon 30 dana inkubacije zabilježen blagi porast pH vrijednosti na 7,45. Nasuprot tomu, pH vrijednost biotičkog medija tijekom 14 dana inkubacije opada s početne vrijednosti na  $6,51 \pm 0,08$ . Za vrijeme 30 dana inkubacije



elektrode od čelika 304 u inokuliranom bujonu morske vode, pH vrijednost medija se vratila na vrijednost od  $7,10 \pm 0,19$ . Sniženje koncentracije kisika (s  $5,53 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$  na  $1,06 \pm 0,07 \text{ mg L}^{-1}$ , tablica 15), kao i sniženje pH vrijednosti u biotičkom mediju u usporedbi s abiotičkim medijem (tablica 6) mogu se pripisati metaboličkoj aktivnosti bakterije *P. aeruginosa* (PA) [3, 62].

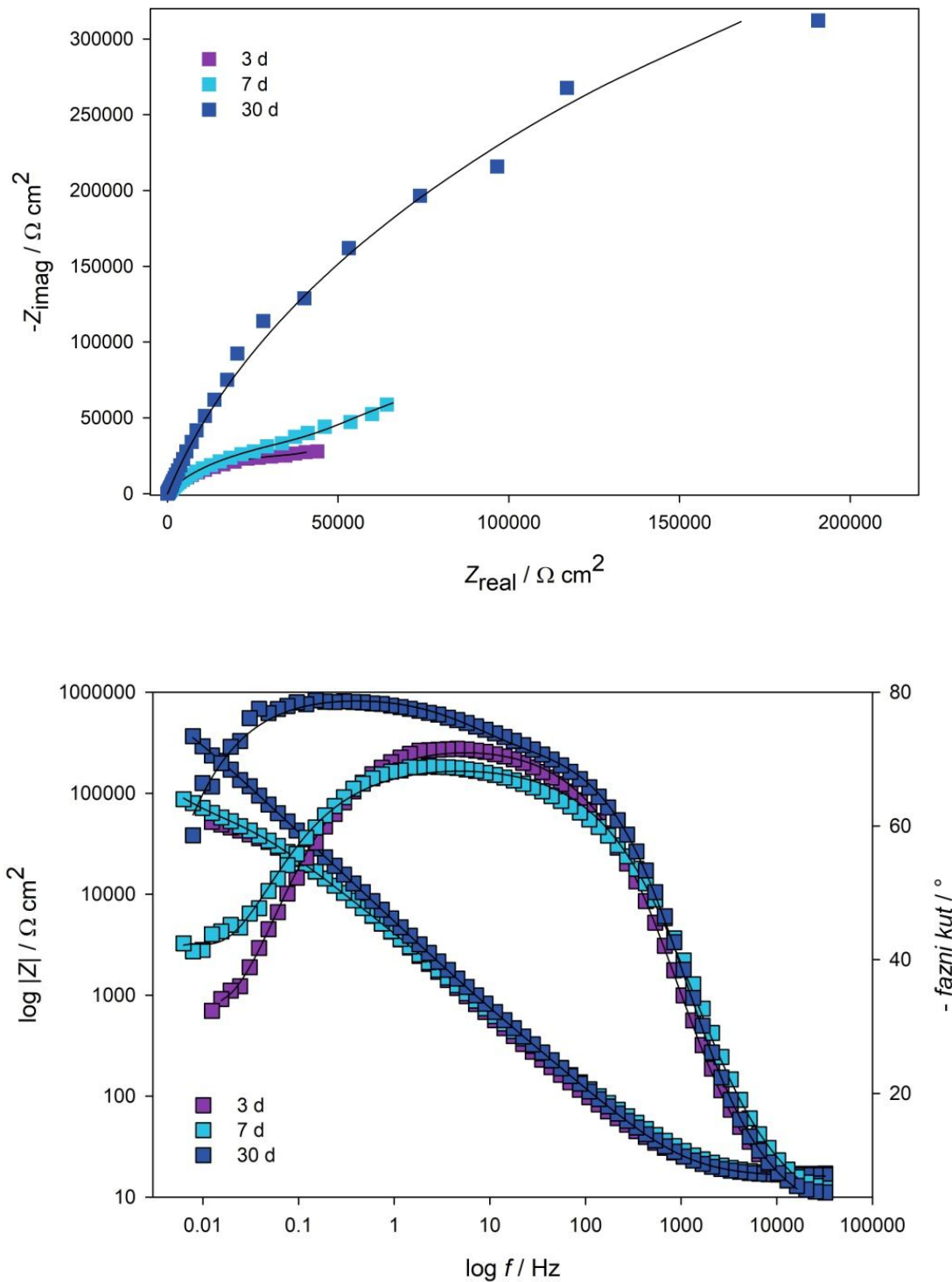
Tablica 16. pH vrijednosti medija nakon inkubacije elektroda od čelika 304 u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju.

Vrijeme inkubacije (d)	medij		
	abiotički	biotički	inhibirani
3	$7,16 \pm 0,17$	$6,76 \pm 0,04$	-
7	$7,17 \pm 0,12$	$6,99 \pm 0,03$	-
14	$6,94 \pm 0,11$	$6,51 \pm 0,08$	$6,82 \pm 0,12$
30	$7,45 \pm 0,08$	$7,10 \pm 0,19$	-

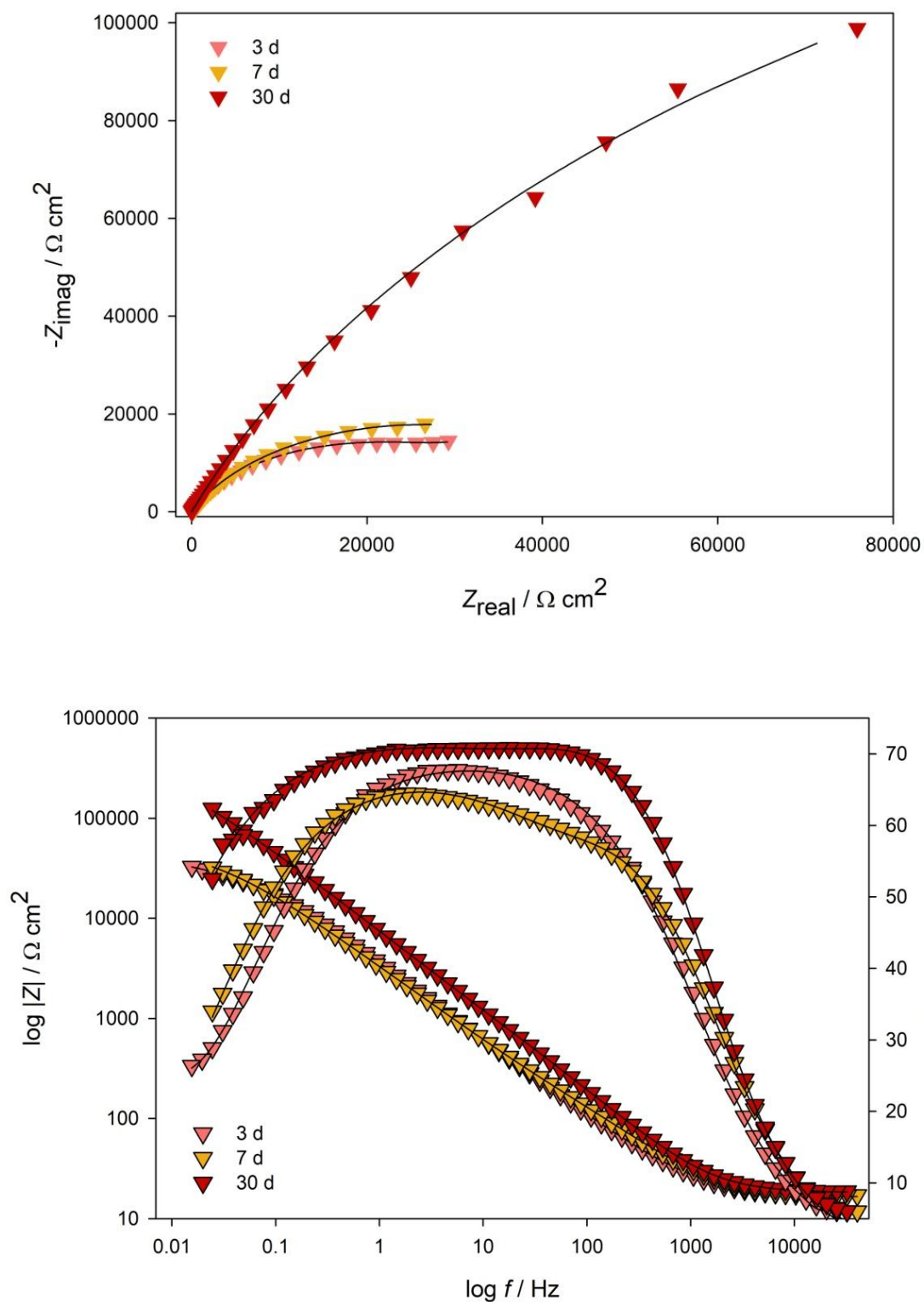
### 4. 3. 2. Elektrokemijska mjerenja

#### 4. 3. 2. 1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Nakon inkubacije elektroda od čelika 304 u abiotičkom i biotičkom mediju u trajanju od 3, 7 i 30 dana, spektri su snimani na potencijalu otvorenog kruga. Vrijednosti  $E_{\text{OCP}}$  nakon inkubacije elektroda u abiotičkom mediju iznosile su:  $-0,156 \text{ V}$  za 3d,  $-0,118 \text{ V}$  za 7d i  $-0,183$  za 30 d. Nakon inkubacije radnih elektroda u biotičkom mediju, vrijednosti  $E_{\text{OCP}}$  iznosile su:  $-0,184 \text{ V}$  za 3d,  $-0,200 \text{ V}$  za 7d te  $-0,188 \text{ V}$  za 30 d. Elektrokemijski impedancijski spektri elektroda od čelika 304 na potencijalu otvorenog kruga, u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u abiotičkom i biotičkom mediju prikazani su Nyquistovim i Bodeovim dijagramima na slikama 30 i 31.

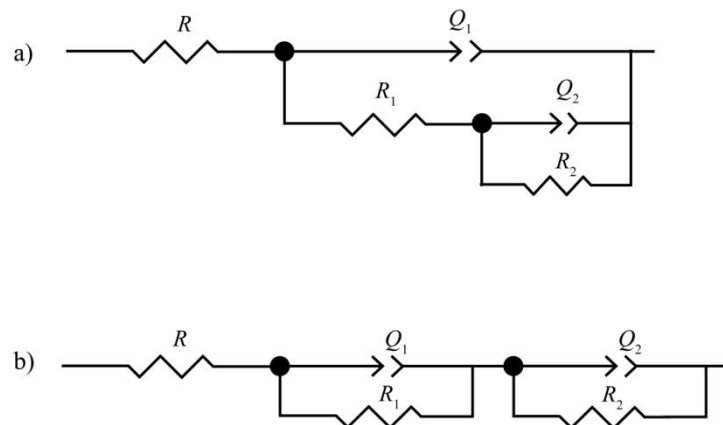


Slika 30. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra snimljenog na elektrodi od čelika 304 u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u abiotičkom mediju. Linije prikazuju modelirane podatke.



Slika 31. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra snimljenog na elektrodi od čelika 304 u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u biotičkom mediju. Linije prikazuju modelirane podatke.

Dobiveni spektri impedancije (Slike 30-31) analizirani su i usklađeni s električnim ekvivalentnim krugovima (EEK) prikazanim na slici 32. EIS podaci dobiveni za uzorke čelika 304 izložene abiotičkom mediju u trajanju od 3 i 7 dana opisani su modelom s dvije vremenske konstante  $[R(Q_1[R_1(Q_2R_2)])]$  (slika 32a), dok su uzorci čelika 304 inkubirani 30 dana u abiotičkom mediju opisani s EEK  $[R(Q_1R_1)(Q_2R_2)]$  (slika 32a). Rezultati dobiveni za uzorke čelika 304 inkubirane u biotičkom mediju, opisani su s EEK s dvije vremenske konstante,  $[R(Q_1[R_1(Q_2R_2)])]$  (slika 32a). U ovim dodijeljenim EEK,  $R$  predstavlja omski ili nekompensirani otpor otopine između radne i referentne elektrode koji je za sva mjerenja iznosio  $16,6 \Omega \text{ cm}^2$ .  $Q_1$  i  $R_1$  predstavljaju kapacitet i otpor filma formiranog na površini čelika 304 u abiotičkom, odnosno biotičkom mediju.  $Q_2$  i  $R_2$  predstavljaju kapacitet električnog dvosloja, odnosno otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit. Vrijednosti EEK prikazane su u tablici 17.



Slika 32. Ekvivalentni električni krugovi korišteni u modeliranju impedancijskih spektara prikazanih na slikama 30, 31 i 33.

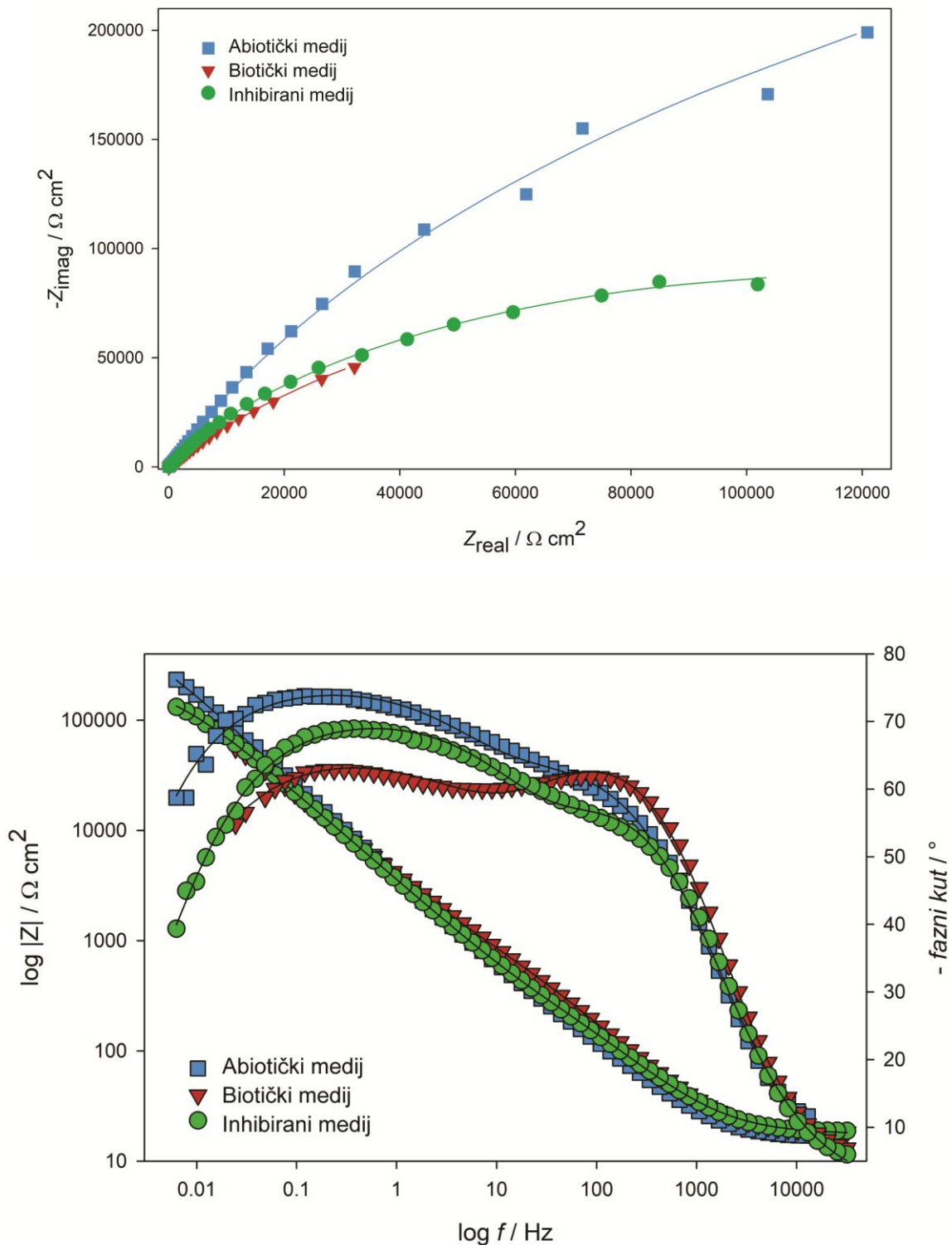
Tablica 17. Vrijednosti elemenata EEK dobivene analizom impedancijskih spektara elektrode od čelika 304 sa slike 30 i 31.

Medij	$t$	$Q_1 \times 10^5$	$n_1$	$R_1$	$Q_2 \times 10^5$	$n_2$	$R_2$
	d	$\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$		$k\Omega cm^2$	$\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$		$k\Omega cm^2$
Abiotički	3	5,57	0,807	13,54	33,18	0,976	31,40
	7	5,83	0,773	16,53	33,97	0,969	49,40
	30	3,65	0,888	51,32	30,1	0,972	126,82
Biotički	3	6,47	0,775	9,65	16,44	0,962	20,67
	7	4,13	0,799	4,73	3,40	0,904	22,93
	30	1,95	0,865	20,49	1,22	0,897	53,30

Impedancijski spektri dobiveni za uzorke čelika 304 izloženih abiotičkom mediju pokazuju da ukupna impedancija ispitivanih sustava raste s povećanjem vremena inkubacije (slika 30). Kao što je vidljivo iz tablice 17, tijekom inkubacije čelika 304 u abiotičkom mediju, otpor formiranog filma,  $R_1$ , povećao se s 13,5  $k\Omega cm^2$  na 51,3  $k\Omega cm^2$ . U isto vrijeme, primijećeno je povećanje  $R_2$  sa 31,4  $k\Omega cm^2$  na 126,8  $k\Omega cm^2$ , što ukazuje da su se fizikalno-kemijska svojstva površinskog filma poboljšala s vremenom izlaganja. Naprotiv, vrijednosti otpora filma  $R_1$  i otpora prijenosu naboja za biotički medij  $R_2$ , niže su od vrijednosti dobivenih za abiotički medij za isti period izlaganja, gdje se  $R_2$  vrijednost za uzorke čelika 304 inkubiranih u biotičkom mediju tijekom 30 dana smanjila dva puta u odnosu na abiotički medij za jednako vrijeme inkubacije. Uzrok tomu je nehomogenost oksidnog filma formiranog u prisutnosti bakterije što se vidi iz nižih vrijednosti otpora filma ( $R_1$ ) i eksponenta  $n_1$  u odnosu na vrijednosti zabilježene za abiotički medij.

Utjecaj ekstrakta *Artemisia annua* L. (AAE) na stvaranje oksidnog filma na površini čelika 304 izloženog umjetnoj morskoj vodi u prisutnosti bakterije *P. aeruginosa* (PA) tijekom 14 dana inkubacije prikazan je Nyquistovim i Bodeovim dijagramima na slici 33. Vrijednost  $E_{OCP}$  nakon inkubacije elektroda u abiotičkom mediju iznosila je  $-0,219$  V;  $-0,171$  V u biotičkom mediju, te  $-0,183$  V za inhibirani medij. Rezultati EIS mjerenja za čelik 304 nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom i inhibiranom mediju, opisani su EEK s dvije vremenske konstante [ $R(Q_1R_1)(Q_2R_2)$ ] (Slika 32b), a u biotičkom mediju sa EEK prikazanim na slici 32a, [ $R(Q_1[R_1(Q_2R_2)])$ ]. Prva vremenska konstanta predstavlja kapacitet  $Q_1$  i otpor filma  $R_1$  formiranog u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju. Druga vremenska konstanta predstavlja kapacitet električnog dvosloja  $Q_2$ , odnosno otpor

prijenosu naboja  $R_2$  na međufaznoj granici elektroda/elektrolit. Vrijednosti EEK prikazane su u tablici 18.



Slika 33. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra snimljenog na elektrodi od čelika 304 u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju u trajanju od 14 dana. Linije prikazuju modelirane podatke.

Tablica 18. Vrijednosti elemenata EEK dobivene analizom impedancijskih spektara elektrode od čelika 304 sa slike 33.

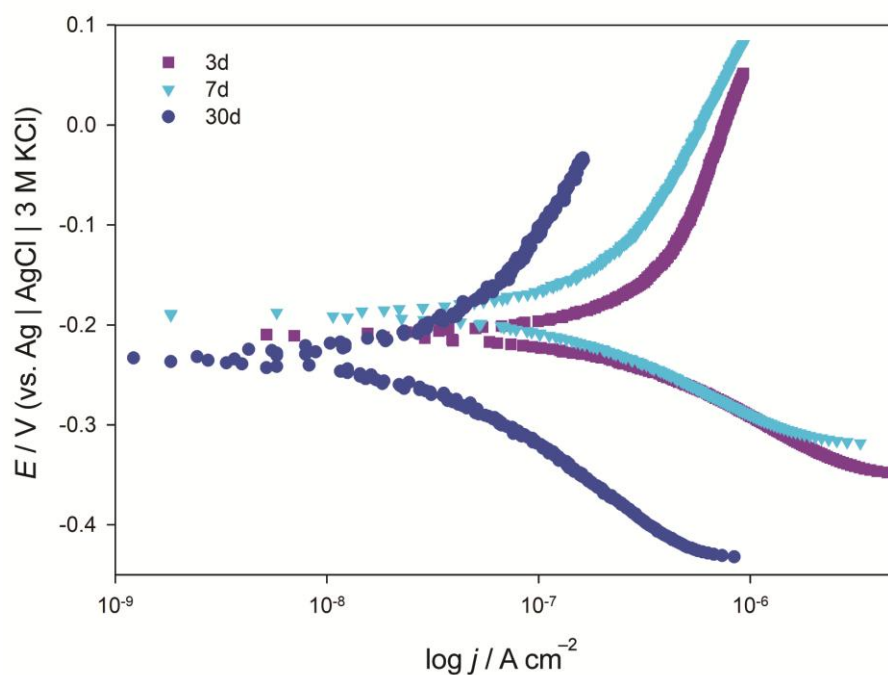
Medij	$Q_1 \times 10^5$	$n_1$	$R_1$	$Q_2 \times 10^5$	$n_2$	$R_2$
	$\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$		$k\Omega cm^2$	$\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$		$k\Omega cm^2$
Abiotički	25,26	0,885	38,50	5,8	0,940	80,59
Biotički	2,97	0,811	6,53	3,78	0,886	24,68
Inhibirani	0,13	0,895	43,36	6,53	0,925	60,24

Negativan učinak PA na stvaranje oksidnog filma na površini čelika 304 u umjetnoj morskoj vodi potvrđen je EIS spektrima snimljenim nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom, i inhibiranom mediju. Dodatak bakterije PA umjetnoj morskoj vodi, rezultirao je formiranjem filma otpora  $R_1 = 6,53 k\Omega cm^2$  što je gotovo šest, odnosno sedam puta niže od vrijednosti snimljenih za abiotički i inhibirani medij redom. Međutim, dodatkom AAE u biotički medij, umanjen je negativan utjecaj bakterije na formiranje oksidnog filma čelika 304, što se vidi i iz vrijednosti otpora površinskog filma, koje za inhibirani medij dosežu do  $43,4 k\Omega cm^2$ . Također, nakon inkubacije radnih elektroda u inhibiranom mediju, povećava se ukupna impedancija sustava u usporedbi s biotičkim medijem. Kao što se može vidjeti iz tablice 2, dodatak AAE u biotički medij, značajno je povećao otpor prijenosu naboja  $R_2$  do  $60,2 k\Omega cm^2$ , što je nešto niže od vrijednosti postignute u abiotičkom mediju ( $80,6 k\Omega cm^2$ ), ali značajno više od vrijednosti snimljene za biotički medij ( $24,7 \Omega cm^2$ ) za isto vrijeme inkubacije. Navedeno je pripisano formiranju kompaktnijeg filma u prisutnosti *A. annua*, kao i adsorpciji glavnih komponenti AAE, poput klorogenske i kafeinske kiseline (slika 12) na površinu elektroda od čelika 304 izloženih inhibiranom mediju. EIS rezultati potvrdili su negativan utjecaj PA na formiranje oksidnog filma na površini čelika 304 u umjetnoj morskoj vodi, dok je dodatak AAE biotičkom mediju inhibirao utjecaj PA.

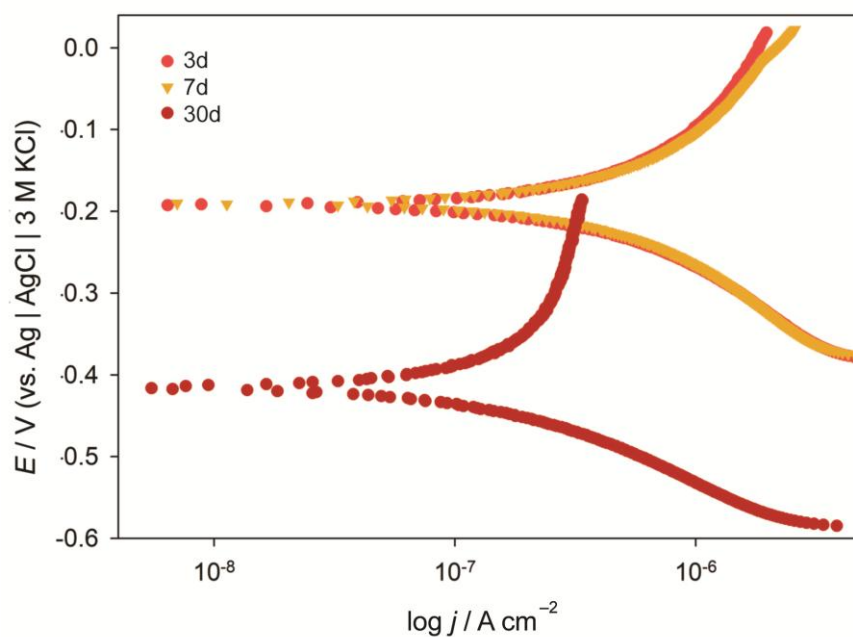
#### 4. 3. 2. 2. Potenciodinamička polarizacija

Polarizacijske krivulje snimljene na elektrodama od čelika 304 u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u abiotičkom i biotičkom mediju u različitom vremenskom

periodu prikazane su na slikama 34 i 35. Korozijski parametri dobiveni na temelju eksperimentalnih rezultata sa slike 34 i 35 prikazani u tablici 19.



Slika 34. Polarizacijske krivulje snimljene na čeliku 304 u otopini umjetne morske vode, nakon inkubacije u abiotičkom mediju s brzinom promjene potencijala od  $v = 0,5\text{ mV s}^{-1}$ .



Slika 35. Polarizacijske krivulje snimljene na čeliku 304 u otopini umjetne morske vode, nakon inkubacije u biotičkom mediju s brzinom promjene potencijala od  $v = 0,5\text{ mV s}^{-1}$ .

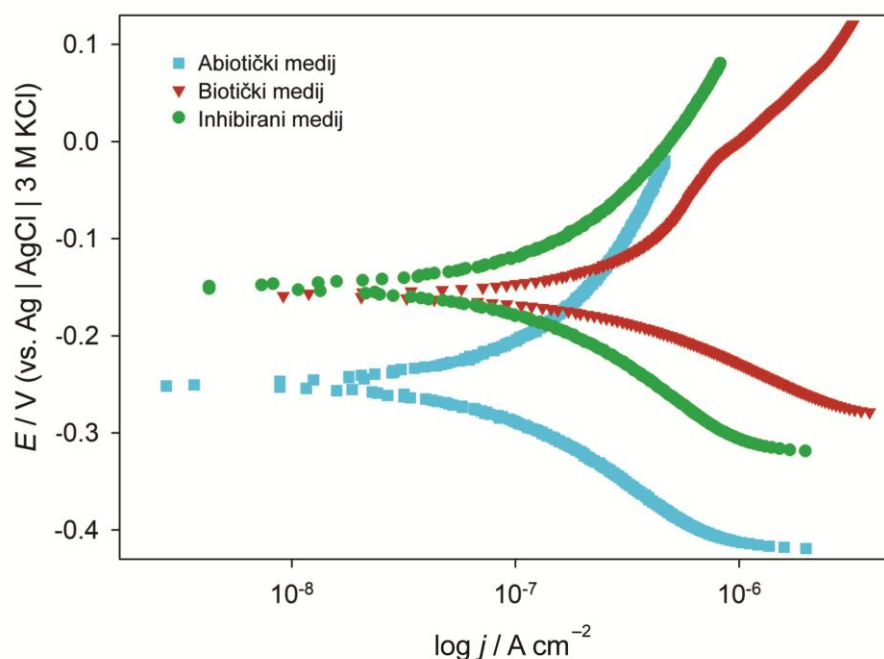


Tablica 19. Vrijednosti korozivskih parametara za elektrode od čelika 304 u otopini umjetne morske vode, nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom i biotičkom mediju dobivene analizom eksperimentalnih rezultata sa slika 34 i 35.

Medij	$t$	$b_a$	$-b_c$	$E_{kor}$	$j_{kor}$	$r$
	d	V dec <sup>-1</sup>	V dec <sup>-1</sup>	V	μA cm <sup>-2</sup>	μg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
Abiotički	3	0,064	0,088	-0,209	0,089	0,178
	7	0,075	0,097	-0,189	0,065	0,129
	30	0,126	0,120	-0,235	0,018	0,037
Biotički	3	0,125	0,116	-0,192	0,227	0,451
	7	0,106	0,122	-0,191	0,227	0,451
	30	0,139	0,312	-0,415	0,128	0,254

Polarizacijske krivulje čelika 304 inkubiranog u abiotičkom mediju tijekom 3 i 7 dana, pokazuju pad gustoće katodne struje s povećanjem vremena inkubacije, dok je nakon 30 dana inkubacije primijećeno smanjenje anodne i katodne gustoće struje (slika 34). Za abiotički medij, izračunate brzine korozije čelika 304 smanjivale su se s povećanjem vremena inkubacije (tablica 19). Dodatak *P. aeruginosa* (PA) u umjetnu morsku vodu ubrzao je procese korozije na površinama čelika 304, što je potvrđeno većim vrijednostima  $r_{kor}$  izračunatih za elektrode inkubirane u biotičkom mediju u usporedbi s abiotičkim medijem za jednako vrijeme inkubacije. Dodatak bakterije umjetnoj morskoj vodi rezultirao je povećanjem gustoće struje korozije tijekom 30 dana inkubacije s 0,018 μA cm<sup>-2</sup> (abiotički medij) na 0,127 μA cm<sup>-2</sup> (biotički medij).

Na slici 36. predočene su polarizacijske krivulje snimljene na elektrodi od čelika 304 u otopini umjetne morske vode nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju. Korozivski parametri dobiveni na temelju eksperimentalnih rezultata sa slike 36 prikazani su u tablici 20 zajedno s inhibicijskom djelotvornošću AAE dodanog u korozivni medij izračunatoj uz pomoć jednadžbi 3.6 i 3.7.



Slika 36. Polarizacijske krivulje snimljene na elektrodi od čelika 304 u otopini umjetne morske vode, nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju s brzinom promjene potencijala od  $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Tablica 20. Vrijednosti korozivskih parametara za čelik 304 u otopini umjetne morske vode, nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju dobivene analizom eksperimentalnih rezultata sa slike 36.

Medij	$b_a$	$-b_c$	$E_{kor}$	$j_{kor}$	$IE$
	$\text{V dec}^{-1}$	$\text{V dec}^{-1}$	V	$\mu\text{A cm}^{-2}$	%
Abiotički	0,102	0,104	-0,249	0,039	–
Biotički	0,107	0,170	-0,158	0,201	–
Inhibirani	0,082	0,078	-0,150	0,043	78,7

Kao što se može vidjeti iz tablice 20, najveća gustoća korozivske struje od  $0,201 \mu\text{A cm}^{-2}$  postignuta je tijekom 14 dana inkubacije elektroda u biotičkom mediju, dok je najmanja gustoća korozivske struje od  $0,039 \mu\text{A cm}^{-2}$  postignuta u abiotičkom mediju, što je vrlo blizu vrijednosti snimljene za inhibirani medij ( $0,043 \mu\text{A cm}^{-2}$ ). PP krivulje i parametri korozije dobiveni za elektrode od čelika A36 inkubirane u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju (slika 36, tablica 20) potvrdili su da je bakterija *P. aeruginosa* ubrzala koroziju čelika 304 u umjetnoj morskoj vodi, dok je dodatak AAE

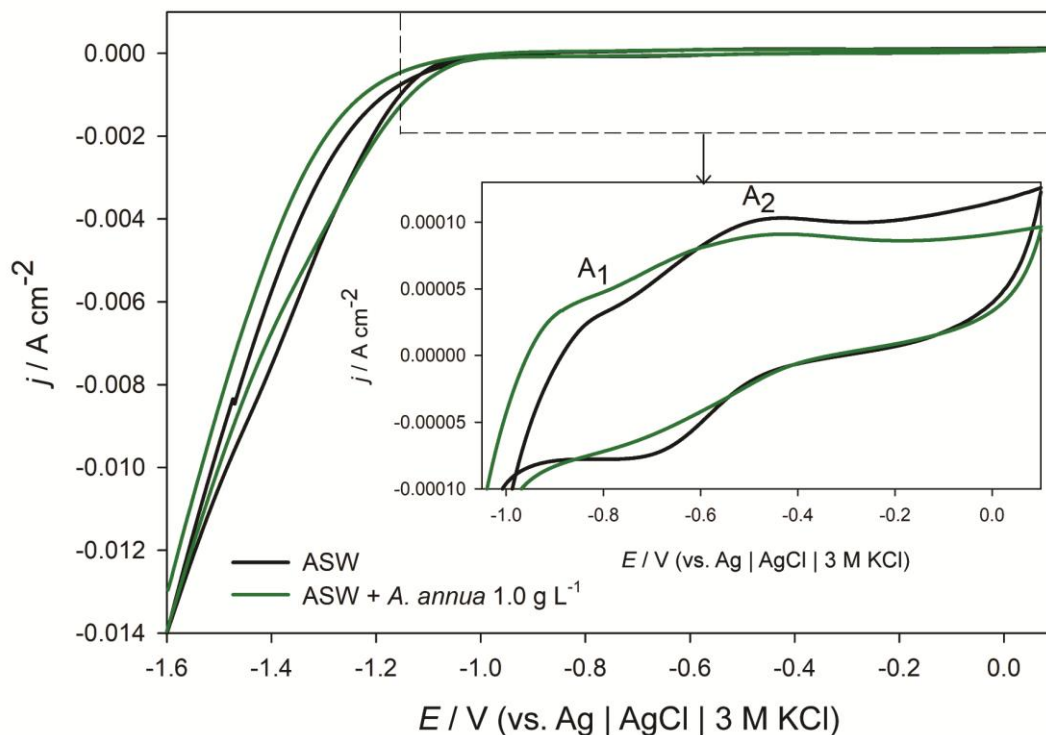
doveo do sniženja gustoće korozijske struje i brzine korozije, što je u skladu s elektrokemijskim podacima dobivenim EIS mjerenjima. Djelotvornost inhibitora izračunata uz pomoću jednadžbe 3.6 i 3.7, iznosila je 79% (tablica 20).

#### **4. 3. 2. 3. Mehanizam adsorpcije biljnog ekstrakta**

Djelotvornost ekstrakta *Artemisia annua* L. (AAE) kao inhibitora korozije legure čelika 304 u umjetnoj morskoj vodi bez prisutnosti bakterije, dodatno je ispitana CV, EIS i PP mjerenjima bez i sa dodatkom različitih koncentracija slatkog pelina.

##### **4. 3. 2. 3. 1. Ciklička voltimetrija**

Elektrokemijsko ponašanje čelika 304 u otopini umjetne morske vode bez i s prisustvom inhibitora (koncentracija  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) prikazano je cikličkim voltamogramima (slika 37) snimljenim između potencijala katodne granice  $E_{k.g.} = -1,6 \text{ V}$  i potencijala anodne granice  $E_{a.g.} = -0,1 \text{ V}$  uz brzinu promjene potencijala od  $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ . Pri ovim potencijalima, površina čelika 304 već je prekrivena pasivnim slojem Cr(III) oksida [27].



Slika 37. Ciklički voltamogrami snimljeni na čeliku 304 u umjetnoj morskoj vodi (ASW), bez i s dodatkom inhibitora, koncentracije  $1 \text{ g L}^{-1}$  (označeno na slici) s brzinom promjene potencijala od  $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ .

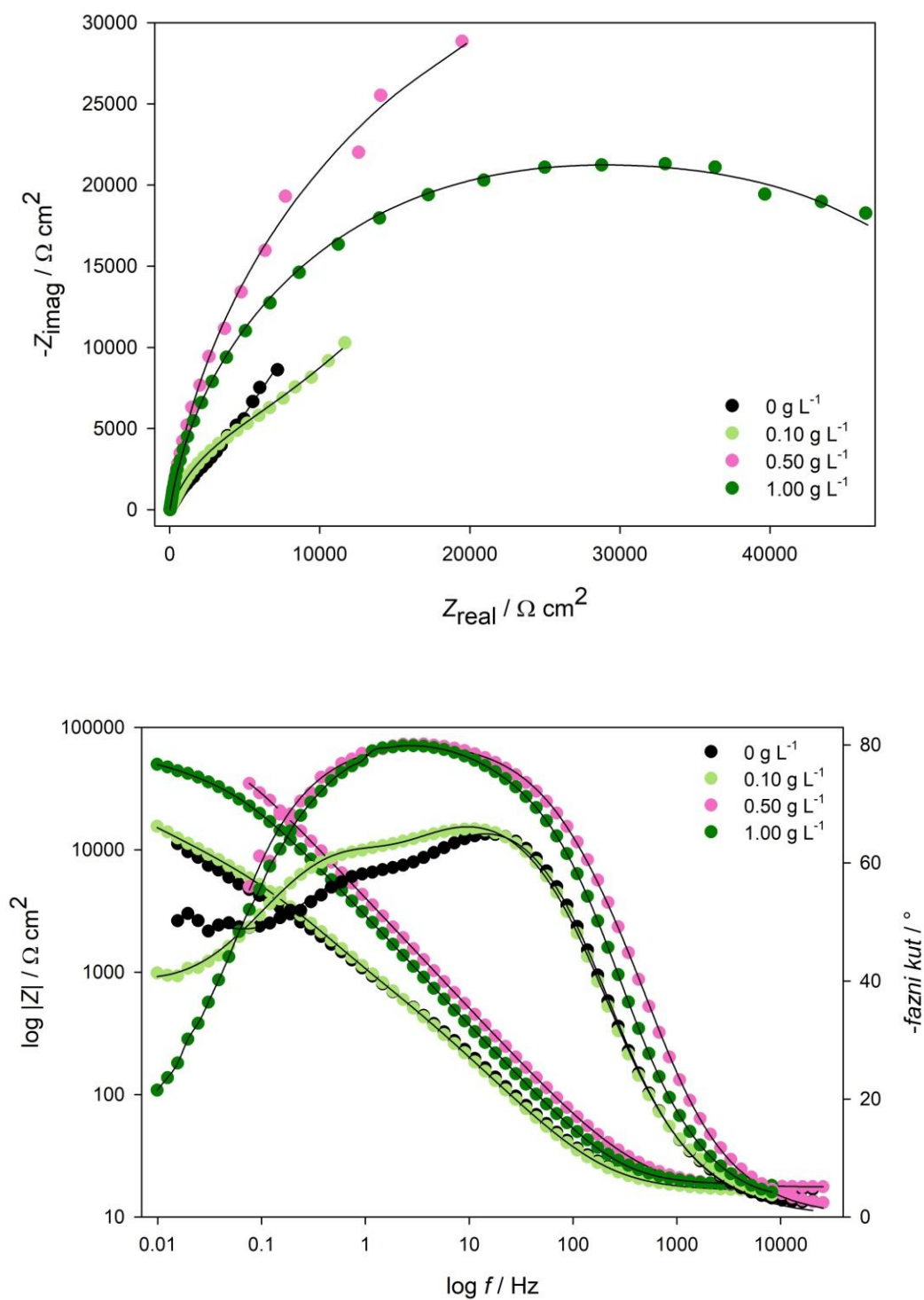
Polarizacijom elektrode pri brzini promjene potencijala od  $30 \text{ mV s}^{-1}$ , na anodnom dijelu voltamograma čelika 304 snimljenog u umjetnoj morskoj vodi (slika 37) uočava se rast anodne gustoće struje i pojava oksidacijskog vrha  $A_1$  na potencijalu oko  $-0,840 \text{ V}$ . Ovaj strujni vrh povezan je s korozijom metala i označava formiranje pasivnog sloja koji se sastoji od neporoznog sloja magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Daljnjom polarizacijom javlja se naznaka drugog oksidacijskog vrha  $A_2$  na potencijalu oko  $-0,450 \text{ V}$ , koji je povezan s djelomičnom oksidacijom magnetita ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) u porozni sloj  $\text{FeOOH}$  i  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [138, 139]. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma snimljenog u umjetnoj morskoj vodi uočava se redukcijski strujni vrh na oko  $-0,700 \text{ V}$  koji odgovara redukciji nastalih oksida/hidroksida željeza do elementarnog željeza [163]. U anodnom ciklusu voltamograma elektrode od čelika 304 snimljenog uz dodatak *A. annua* ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) dolazi do porasta anodne gustoće struje u području potencijala  $A_1$ . Međutim, u području potencijala  $A_2$  koje odgovara formiranju poroznog Fe(III) oksida i hidroksida, dodatak AAE rezultira sniženjem anodne

gustoće struje. Nakon formiranja  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sloja s manjim udjelom Fe(III) oksida i hidroksida, slijedi kratko pasivno područje u kojem dolazi do podebljavanja oksidnog filma. U katodnom ciklusu, dodatak biljnog ekstrakta dovodi do pada gustoće struje u području potencijala koje odgovara redukciji nastalih oksida/hidroksida, što upućuje na to da se dodatkom AAE povećava stabilnost nastalog površinskog filma. Ukupni naboj utrošen u procesima oksidacije,  $Q_A$  s dodatkom AAE je snižen (slika 37). Količina naboja od  $8,53 \mu\text{C cm}^{-2}$  odgovara filmu debljine 2,25 pm (ASW), dok količina naboja od  $3,47 \mu\text{C cm}^{-2}$  odgovara filmu debljine 0,91 pm (s dodatkom AAE). Djelotvornost AAE kao inhibitora korozije čelika 304 u umjetnoj morskoj vodi izračunata iz CV podataka iznosila je 59,3% . Rezultati cikličke voltametrije upućuju na to da dodatak AAE umjetnoj morskoj vodi promovira formiranje  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na površini čelika 304 te inhibira formiranje Fe(III) oksida i hidroksida.

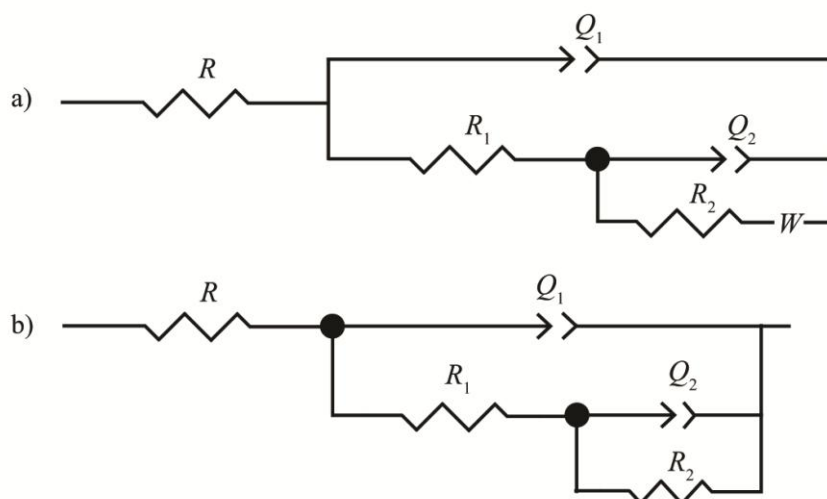
#### 4. 3. 2. 3. 2. *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija*

Prije svakog pojedinačnog mjerenja, elektrode su polarizirane na potencijalu  $-1,60$  V u trajanju od 15 sekundi. Impedancijski spektri potom su snimani na potencijalu otvorenog kruga,  $E_{\text{OCP}}$ . Vrijednost  $E_{\text{OCP}}$  za čisti elektrolit iznosila je  $-0,140$  V, dok su uz dodatak A. *annua* zabilježene sljedeće vrijednosti:  $-0,131$  V za  $0,01 \text{ g L}^{-1}$ ,  $-0,133$  V za  $0,50 \text{ g L}^{-1}$  i  $-0,181$  V za  $1,00 \text{ g L}^{-1}$ .

Spektri impedancije, predstavljeni Nyquistovim i Bodeovim dijagramima, prikazani su na slici 38. Eksperimentalni rezultati snimljeni na čeliku 304 u otopini umjetne morske vode (ASW) i uz dodatak  $0,10 \text{ g L}^{-1}$  AAE usklađeni su s ekvivalentnim električnim krugom (EEK) prikazanim na slici 39a, dok su rezultati pri dodatku ekstrakta AAE koncentracije  $0,50 \text{ g L}^{-1}$  i  $1,00 \text{ g L}^{-1}$  usklađeni s EEK prikazanim na 39b. U prikazanim EEK,  $R$  predstavlja otpor elektrolita koji je za sva mjerenja iznosio  $17,3 \Omega \text{ cm}^2$  Prva vremenska konstanta predstavlja otpor  $R_1$  i kapacitet formiranog filma  $Q_1$ , dok druga vremenska konstanta predstavlja otpor prijenosu naboja na međufaznoj granici elektroda/elektrolit  $R_2$  i kapacitet električnog dvosloja  $Q_2$ .  $W$  predstavlja Warburgov distribucijski element. Vrijednosti elemenata EEK prikazane su u tablici 21.



Slika 38. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra snimljenog na elektrodi od čelika 304 u umjetnoj morskoj vodi, bez i s dodatkom različitih koncentracija slatkog pelina (označeno na slici). Simboli prikazuju eksperimentalne, a linije modelirane podatke.



Slika 39. Ekvivalentni električni krugovi korišteni u modeliranju impedancijskih spektara prikazanih na slici 38.

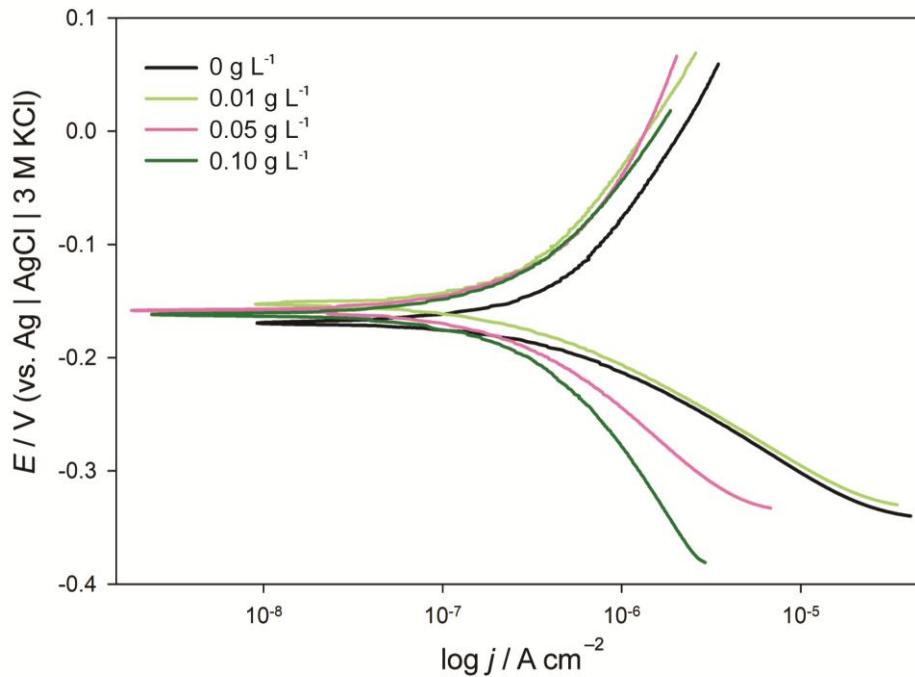
Tablica 21. Vrijednosti elemenata kruga dobivene analizom impedancijskog spektra elektrode od čelika 304 sa slike 38.

$\gamma$ $\text{g L}^{-1}$	$R_1$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Q_1 \times 10^5$ $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_1$	$R_2$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Q_2 \times 10^4$ $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_2$	$W \times 10^5$ $\Omega^{-1} \text{ s}^{0,5} \text{ cm}^{-2}$	$\theta$	$IE$ %
0	3143	12,23	0,845	4006	3,47	0,912	1,27	–	–
0,10	3147	15,44	0,835	8574	0,82	0,899	3,08	0,39	38,9
0,50	7501	3,96	0,898	12520	0,68	0,978	–	0,64	64,3
1,00	8020	6,56	0,907	38710	0,85	0,991	–	0,85	84,7

Elektrokemijski impedancijski spektar elektrode od čelika 304 snimljen u umjetnoj morskoj vodi (ASW) i ASW uz dodatak  $0,10 \text{ g L}^{-1}$  AAE, pokazao je Warburgovu impedanciju izazvanu difuzijskim procesima, što ukazuje na to da je brzina elektrokemijskih procesa na površini elektroda/ASW pri niskim frekvencijama bila kontrolirana prijenosom mase. Povećanjem koncentracije AAE,  $W$  element izostaje, što je rezultat adsorpcije glavnih komponenti AAE na površinu oksidnog filma, čiji otpor ( $R_1$ ) raste s povećanjem koncentracije ekstrakta *A. annua*. Posljedično s povećanjem koncentracije AAE raste i otpor prijenosu naboja ( $R_2$ ) na sučelju elektroda/ASW, gdje je najveća vrijednost zabilježena u ASW pri dodatku  $1 \text{ g L}^{-1}$  AAE,  $R_2 = 38,7 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (tablica 21). Maksimum učinkovitosti inhibicije od gotovo 85% postignut je uz dodatak najviše koncentracija AAE.

### 4. 3. 2. 3. 3. Potenciodinamička polarizacija

Na slici 40 predočene su polarizacijske krivulje snimljene na elektrodi od čelika 304 u otopini umjetne morske vode, bez i sa dodatkom različitih koncentracija slatkog pelina (označeno na slici). Korozijski parametri dobiveni na temelju eksperimentalnih rezultata sa slike 40 prikazani su u tablici 22.



Slika 40. Polarizacijske krivulje snimljene na elektrodi od čelika 304 u otopini umjetne morske vode bez i sa dodatkom različitih koncentracija ekstrakta *A. annua* (označeno na slici) s brzinom promjene potencijala od  $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

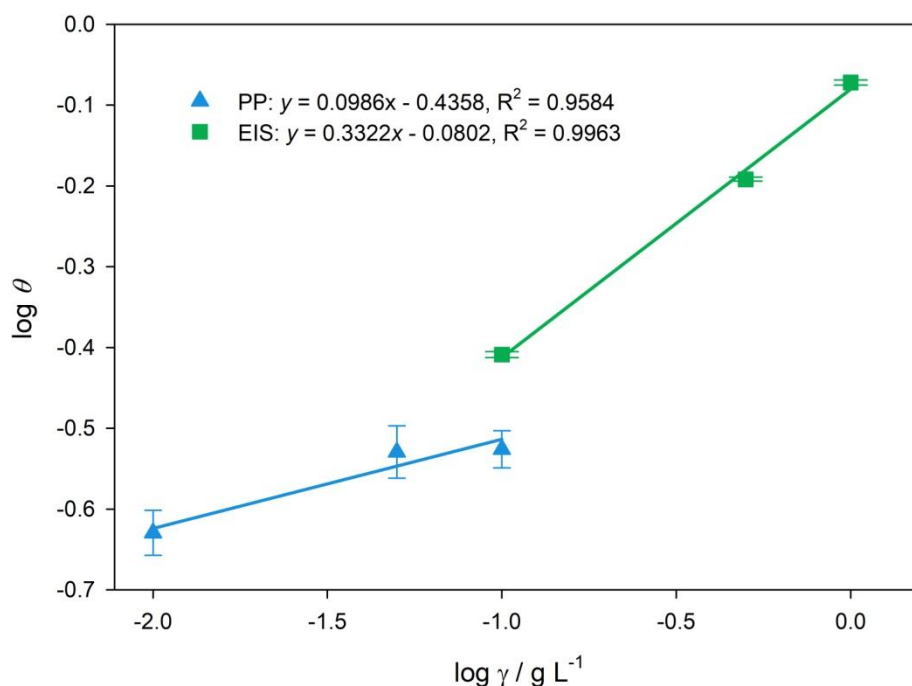
Tablica 22. Vrijednosti korozijskih parametara za čelik 304 u otopini umjetne morske vode bez i sa dodatkom različitih koncentracija slatkog pelina dobivene analizom eksperimentalnih rezultata sa slike 40.

$\gamma$ $\text{g L}^{-1}$	$b_a$ $\text{V dec}^{-1}$	$-b_c$ $\text{V dec}^{-1}$	$E_{\text{corr}}$ $\text{V}$	$j_{\text{corr}}$ $\mu\text{A cm}^{-2}$	$\theta$	$\eta$ $\%$
0	0,122	0,067	-0,169	0,224	–	–
0,01	0,122	0,074	-0,149	0,171	0,23	23,5
0,05	0,120	0,103	-0,158	0,158	0,29	29,6
0,10	0,128	0,128	-0,161	0,157	0,30	29,9



Dobiveni korozijski parametri na elektrodi od čelika 304 (tablica 22) pokazuju smanjenje  $j_{kor}$  u otopini ASW s povećanjem koncentracije AAE. Također se primjećuje blagi porast katodnih Tafelovih nagiba s povećanjem koncentracije ekstrakta, dok se anodni Tafelovi nagibi kreću oko slične vrijednosti. Istovremeno, došlo je smanjenja brzine anodnih i katodnih reakcija. S obzirom na pomak korozijskog potencijala  $E_{kor}$  koji je manji od 85 mV, AAE se može klasificirati kao mješoviti inhibitor čelika A36 u umjetnoj morskoj vodi [6, 124].

Prekrivenost elektrode od čelika 304 ekstraktom slatkog pelina, izračunata na temelju EIS i PP rezultata korištenjem jednadžbi 3.5 i 3.6, poslužila je za analizu adsorpcijskog mehanizma na ispitivanoj površini legure u umjetnoj morskoj vodi. Freundlichova adsorpcijska izoterma pokazala je najbolju linearnu korelaciju, što je prikazano na slici 25.



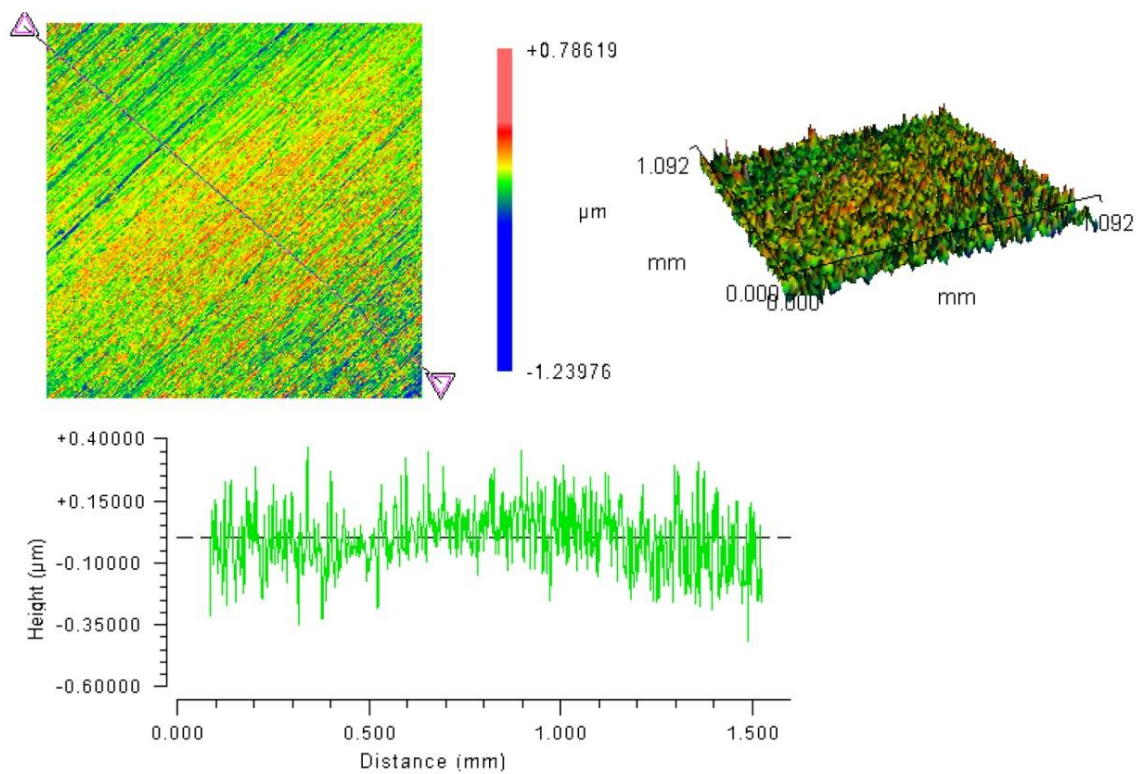
Slika 41. Freundlichova adsorpcijska izoterma za vodeni ekstrakt slatkog pelina na elektrodi od čelika 304 u otopini umjetne morske vode.

Vrijednosti adsorpcijske konstante,  $K$  i Gibbsove slobodne energije,  $\Delta G$  izračunate iz EIS i PP podataka uz pomoć jednadžbi 3.8 i 3.9 su bile sljedeće:  $K = 0,831$  i  $\Delta G = -16,66 \text{ kJ mol}^{-1}$  (EIS),  $K = 0,367$  i  $\Delta G = -14,64 \text{ kJ mol}^{-1}$  (PP). Prema tome, adsorpcijski proces koji se odvija na elektrodi od čelika u umjetnoj morskoj vodi uz dodatak AAE, odgovara fizikalnoj adsorpciji [132, 133].

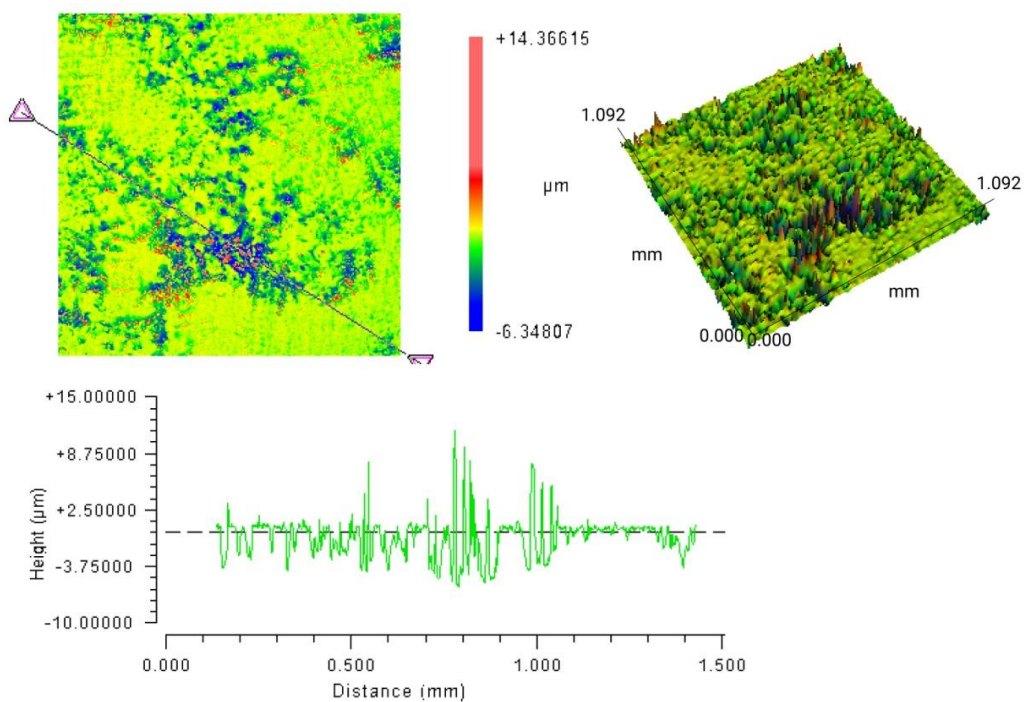
### 4. 3. 3. Analiza površine i karakterizacija oksidnog filma

#### 4. 3. 3. 1. Beskontaktna optička profilometrija

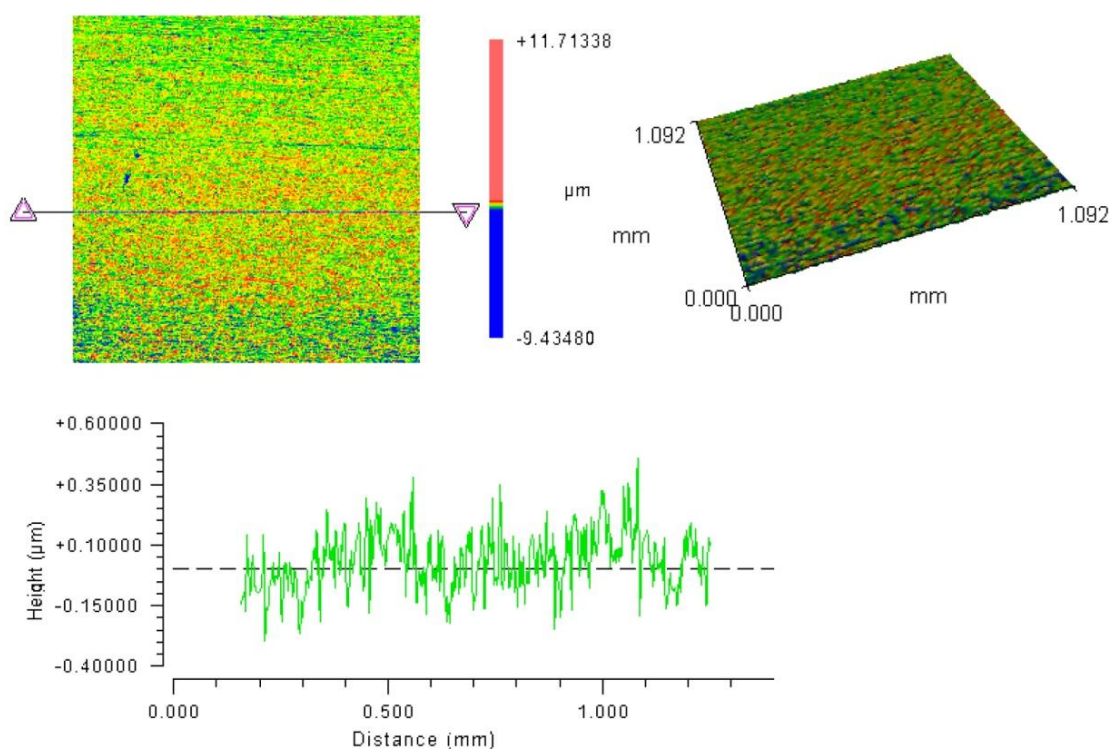
Rezultati profilometrijske analize elektroda od čelika 304 koje su bile izložene abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju 21 dan prikazani su na slikama 42-44.



Slika 42. 2D i 3D profili površine elektrode od čelika 304 koja je bila izložena abiotičkom mediju u trajanju od 21 dan.



Slika 43. 2D i 3D profili površine elektrode od čelika 304 koja je bila izložena biotičkom mediju u trajanju od 21 dan.

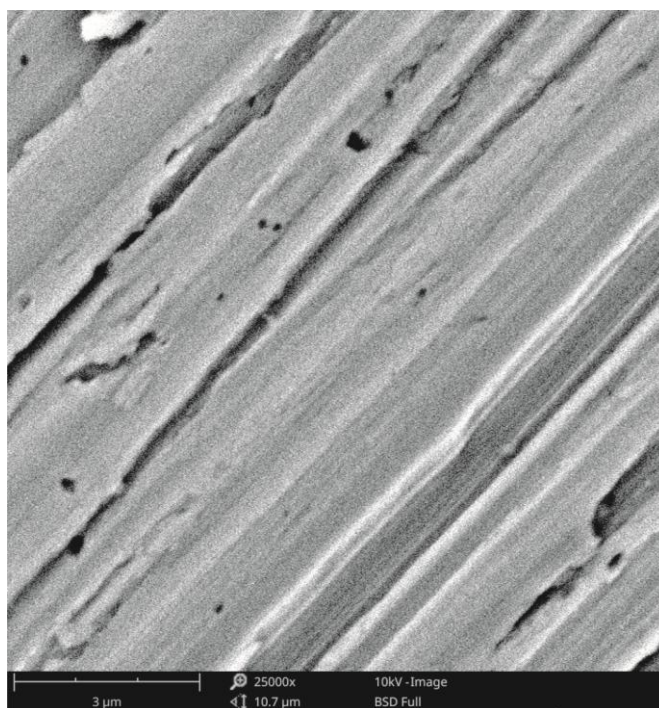


Slika 44. 2D i 3D profili površine elektrode od čelika 304 koja je bila izložena inhibiranom mediju u trajanju od 21 dan.

Trodimenzionalni (3D) i linearni (2D) profili elektroda od čelika 304 koje su bile inkubirane u biotičkom mediju u trajanju od 21 dan pokazali su da je prisutnost bakterije izazvala oštećenje površine čelika 304 u obliku jamičaste korozije (slika 43). Dubina jamica na predočenom 2D profilu doseže i do 3,75  $\mu\text{m}$ . Ovakva oštećenja nisu primijećena na elektrodama izloženim abiotičkom (slika 42), niti inhibiranom mediju (slika 44). Prosječna hrapavost površinskog sloja formiranog nakon inkubacije elektroda u biotičkom mediju bila je  $\sim 1,555 \mu\text{m}$ . Nasuprot tomu, nakon inkubacije elektroda od čelika 304 u abiotičkom mediju uočeno je samo nekoliko manjih jamica te je formiran površinski film s prosječnom hrapavošću od  $\sim 0,096 \mu\text{m}$  (slika 42). Dodatak slatkog pelina biotičkom mediju rezultirao je smanjenjem oštećenog područja i stvaranjem ujednačenijeg površinskog filma s prosječnom hrapavošću od  $\sim 0,092 \mu\text{m}$ .

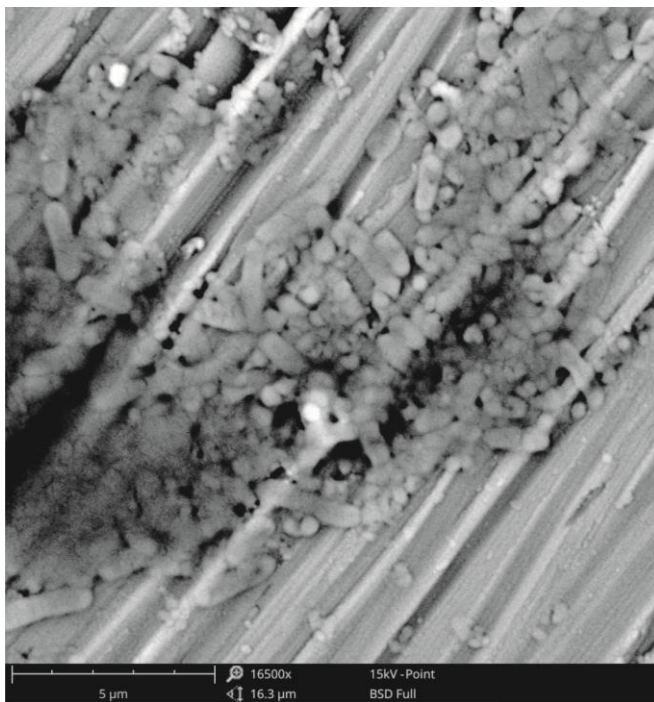
#### 4. 3. 3. 2. SEM-EDS

Karakterizacija površine elektroda od čelika 304 provedena je SEM analizom. SEM snimke površine elektroda od čelika 304 koje su bile inkubirane u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju u trajanju od 14 dana prikazane su na slikama 45-47.

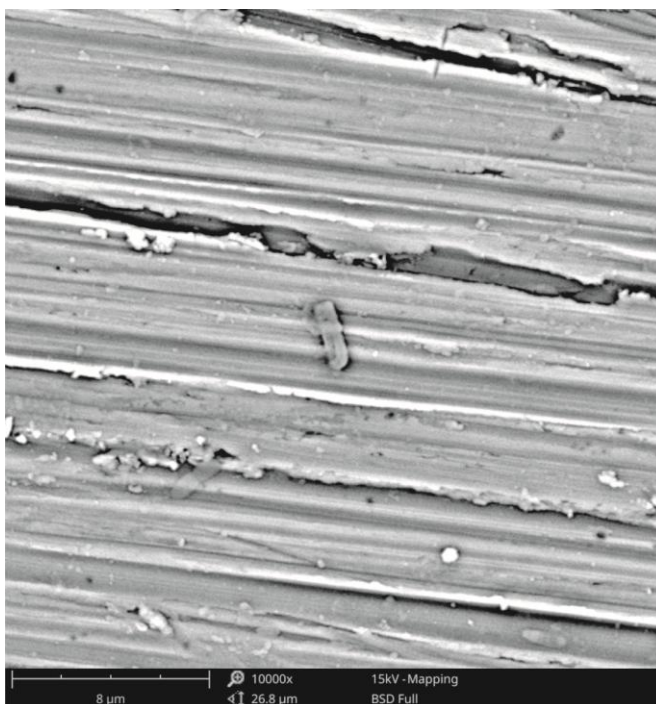


Slika 45. Snimak pretražnim elektronskim mikroskopom površine čelika 304 nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom mediju.





Slika 46. Snimak pretražnim elektronskim mikroskopom površine čelika 304 nakon 14 dana inkubacije u biotičkom mediju.



Slika 47. Snimak pretražnim elektronskim mikroskopom površine čelika 304 nakon 14 dana inkubacije u inhibiranom mediju.

Snimci dobiveni pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) jasno ukazuju da je tijekom inkubacije čelika 304 u biotičkom mediju na površini formiran biofilm bakterije *P. aeruginosa*. Slika 46. prikazuje kako površina čelika 304 s formiranim biofilmom nije

glatka, gdje tamna područja vidljiva ispod biofilma naznačuju lokalizirano trošenje materijala. Formiranje biofilma izazvalo je mikrogalvansko povezivanje katodnih i anodnih područja u kojem je elektrokemijska ravnoteža bila kontrolirana anodnom parcijalnom reakcijom, što je rezultiralo ubrzanim lokaliziranim trošenjem metala (slike 43 i 46) [166]. SEM snimak površine elektrode od čelika 304 inkubirane u abiotičkom mediju na kojoj je vidljivo da je došlo do lokalizirane jamičaste korozije, ukazuje na to da čelik 304 nije imun na korozijske napade agresivnih kloridnih iona. Naprotiv, dodatak *A. annua* biotičkom mediju ublažio je utjecaj bakterije i agresivnih kloridnih iona na formiranje i rast zaštitnog filma što se jasno vidi na slici 47 gdje je oštećeno područje znatno smanjeno u usporedbi s površinama elektroda od čelika inkubiranih u biotičkom (slika 46) i abiotičkom mediju (slika 45). U slučaju inhibiranog medija, trošenje materijala započeto je na oštećenjima nastalim uslijed mehaničke obrade površine ispitivane legure. Uz to, na površini čelika 304 koji je bio inkubiran u inhibiranom mediju zabilježeno je samo par bakterijskih jedinki, za razliku od napredne kolonije koja je razvijena na površini čelika 304 u biotičkom mediju. Elementarni sastav proizvoda korozije/biokorozije površine elektroda od čelika 304 koje su bile izložene biotičkom i inhibiranom mediju analiziran SEM-om u kombinaciji s EDS-om prikazan je u tablici 23.

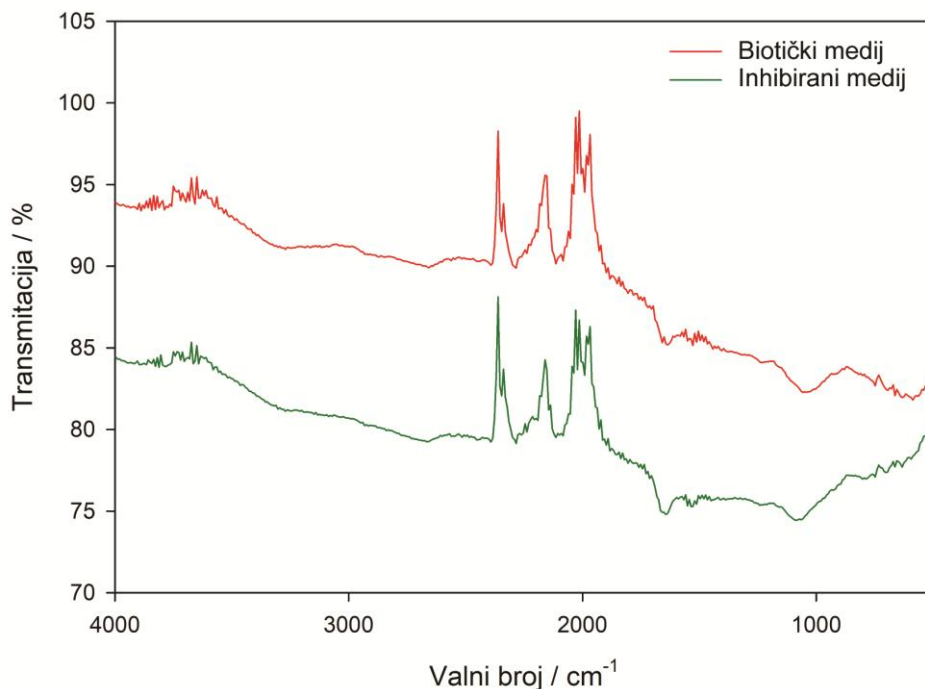
Tablica 23. Rezultati EDS analize produkata korozije nastalih na površinama čelika 304 izloženih biotičkom i inhibiranom mediju u trajanju od 14 dana.

Atomski broj	Kemijski element		Biotički medij		Inhibirani medij	
	Simbol	Ime	Atomski (%)	Maseni (%)	Atomski (%)	Maseni (%)
26	Fe	Željezo	46,84	63,60	52,54	66,00
8	O	Kisik	23,17	9,01	19,55	7,04
6	C	Ugljik	5,46	1,59	2,16	0,58
24	Cr	Krom	11,77	14,88	13,12	15,35
28	Ni	Nikal	4,78	6,82	5,56	7,34
7	N	Dušik	5,97	2,03	4,77	1,50
25	Mn	Mangan	0,99	1,33	1,16	1,43
14	Si	Silicij	0,55	0,37	0,65	0,41
15	P	Fosfor	0,32	0,24	0,26	0,18
16	S	Sumpor	0,15	0,12	0,23	0,16

Kao što je vidljivo iz tablice 23. veći udjeli legirajućih elemenata poput Cr, Ni i Mn detektirani su na površini elektroda od čelika 304 inkubiranih u inhibiranom mediju u usporedbi s biotičkim medijem, što upućuje na to kako u prisutnosti AAE samopasivirajući  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sloj ostaje zaštićen od agresivnog biotičkog medija. Dodatkom AAE, na površini čelika 304 također se povećava udio Fe, a smanjuje udio O (tablica 23), što bi moglo biti povezano s većim udjelom  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  u površinskom filmu. Navedeno se primjećuje i po smanjenju hrapavosti površine čelika 304 (tablica 18) inkubirane u inhibiranom mediju (slika 43) u usporedbi s biotičkim medijem (slika 44).

#### 4. 2. 3. 3. FTIR analiza

FTIR spektri površine čelika 304 snimljenih nakon 14 dana inkubacije radnih elektroda u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju prikazani su na slici 48.



Slika 48. FTIR spektri površine čelika 304 koje su bile inkubirane u biotičkom i inhibiranom mediju u trajanju od 14 dana.

Vidljivo je da se na spektru elektroda od čelika 304 koje su bile inkubirane u biotičkom mediju javljaju vrhovi koji odgovaraju vibracijama Fe–O i Fe–O–H veza (od 700 do 400  $\text{cm}^{-1}$ ) povezanih sa Fe(III) hidroksidima i oksohidroksidima [146, 148]. Ovo je dodatno potkrijepljeno pojavom vrpce koje odgovaraju vibraciji –OH skupine koja pripada vibracijama molekula vode (3300  $\text{cm}^{-1}$ ) što upućuje na prisutnost Fe(III) oksohidroksida [145] na površini čelika 304 nakon inkubacije u biotičkom mediju. Pikovi vidljivi na valnim brojevima oko 1640  $\text{cm}^{-1}$  i 1530  $\text{cm}^{-1}$  na FTIR spektru elektroda od čelika 304 inkubiranih u inhibiranom mediju pripisani su frekvenciji asimetričnog  $\text{COO}^-$  istežanja i frekvenciji simetričnog  $\text{COO}^-$  istežanja [149]. Srednji vrh koji se pojavio oko valnog broja 1090  $\text{cm}^{-1}$  pripisan je C–O vibracijama istežanja [152]. Podudaranje navedenih vibracijskih vrpce na FTIR spektru tretiranih površina čelika 304 (slika 48) sa FTIR spektrom AAE (slika 13) upućuje na to da su polifenoli prisutni u AAE, poput kafeinske kiseline i njezinih derivata uspješno adsorbirani na površinu tretirane legure. Izostanak vibracija u IR spektru koje bi dalje potvrdile prisutnost AAE komponenti na površini čelika 304, moguć je zbog nedostatka promjene u dipolnom momentu pojedinih molekula, zbog koje nije došlo do adsorpcije EM zračenja [136].



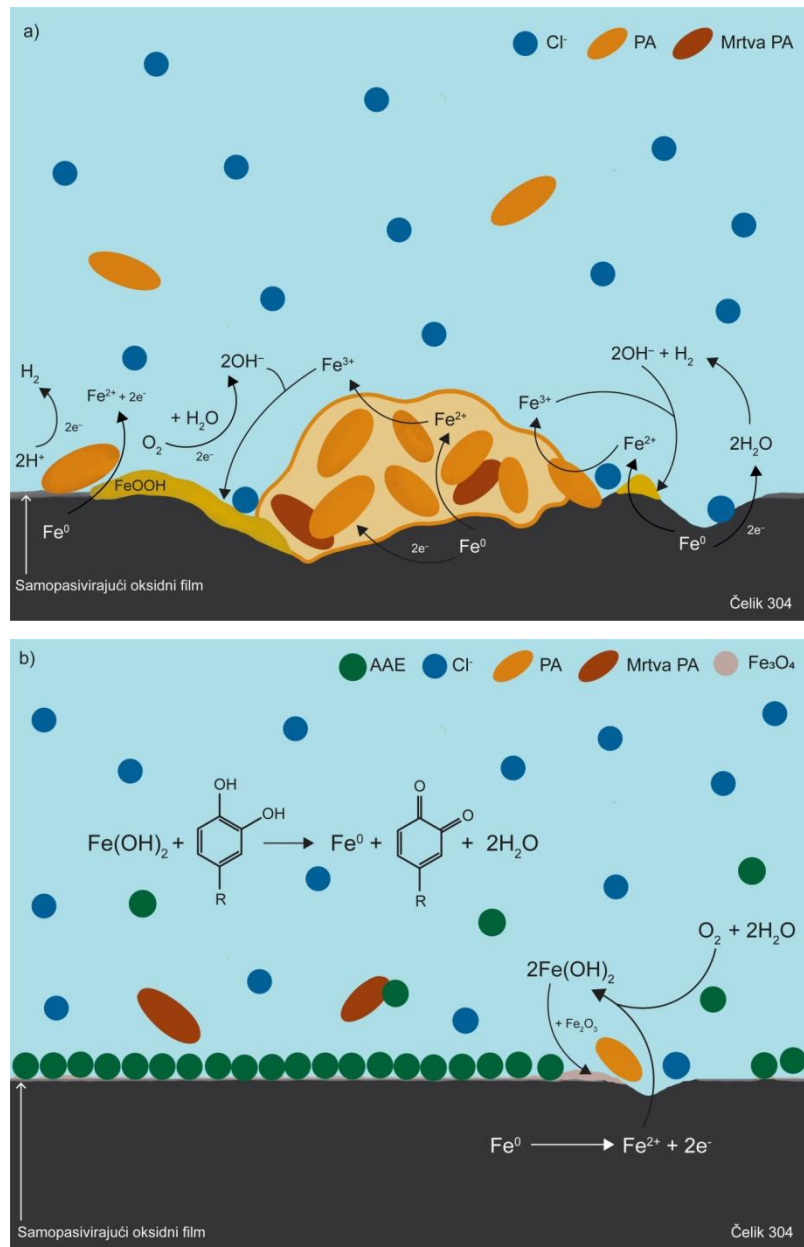
**4.3.3.4. ICP-OES**

Koncentracije Fe, Cr, Mn, Mg i S oslobođene nakon kratkih testova uranjanja tretiranih elektroda od čelika 304 određene ICP-OES-om prikazane su u tablici 24.

Tablica 24. Koncentracije elemenata oslobođenih nakon kratkih testova uranjanja tretiranih elektroda od čelika 304 izmjerenih pomoću ICP-OES.

Medij	Element ( $\mu\text{g L}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )					
	Fe	Cr	Ca	Mg	Na	S
Biotički	10,21±0,63	3,72±0,25	19,70±0,20	5,03±0,11	55,05±0,09	274,00±42,75
Inhibirani	2,62±0,12	3,71±0,31	23,75±0,17	0,65±0,05	10,23±0,42	825,08±14,75

Izlaganjem elektroda od čelika 304, koje su inkubirane u inhibiranom mediju 21 dan, kratkom testu uranjanja (1h) pri istim uvjetima, količina otopljenog željeza je gotovo četiri puta manja u odnosu na uzorke čelika 304 koji su bili izloženi biotičkom mediju. Predočeni rezultati ukazuju na jednak trend u količini otopljenih kationa magnezija i natrija. Zabilježena količina otopljenog kroma, koji je dio kemijskog sastava legure, slična je za oba uzorka. Nešto veća koncentracija Ca zabilježena je za leguru inkubiranu u inhibiranom mediju, dok je koncentracija sumpora tri puta veća u odnosu na količinu otopljenog S za leguru inkubiranu u biotičkom mediju u istom vremenskom periodu. ICP-OES rezultati upućuju na to da je film formiran na elektrodi od čelika 304 u prisutnosti AAE, u promatranim uvjetima stabilniji od filma formiranog samo u prisustvu bakterije *P. aeruginosa*, bez dodatka inhibitora. Zbog formiranja kompaktnijeg oksidnog sloja u prisutnosti *A. annua*, količina se oslobođenih Fe iona i drugih legirajućih elemenata (Cr, Ni, Mn) tijekom kratkog testa uranjanja snižava (tablica 24). Utjecaj ekstrakta *A. annua* na stvaranje oksidnog filma čelika 304 u umjetnoj morskoj vodi u prisutnosti bakterije *P. aeruginosa* ilustriran je na Shemi 2.



Shema 2. Ilustracije a) mehanizma korozije čelika 304 u umjetnoj morskoj vodi inokuliranoj s *P. aeruginosa* (PA) i b) zaštitnog djelovanja *A. annua* ekstrakta (AAE) protiv MIC čelika 304 u umjetnoj morskoj vodi inokuliranoj s PA.

U prisutnosti bakterije (shema 2a), stabilnost samopasivirajućeg oksidnog sloja na površinama čelika 304 se narušava zbog stvaranja biofilma, uslijed čega dolazi to lokalizirane, točkaste korozije čelika 304 (slika 45). U slučaju izlaganja nezaštićene površine čelika elektrolitu, u pogođenim područjima mogu se formirati željezovi(III) oksidi i hidroksidi (slike 37 i 48) [155, 163]. S obzirom na sniženje pH vrijednosti biotičkog medija nakon inkubacije, u odnosu na početnu vrijednost (tablica 16), proces redukcije protona također je mogao odigrati važnu ulogu u lokaliziranoj koroziji čelika 304 (slike 43

i 46), uslijed čega je razvijanje vodika, uzrokovalo promjenu lokaliziranog parcijalnog tlaka i ubrzavanje korozije u prisutnosti bakterije (tablica 19) [167]. Naprotiv, dodatak *A. annua* umjetnoj morskoj vodi promovira formiranje  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , te inhibira formiranje poroznih Fe(III) hidroksida i oksohidroksida (shema 2b). Biljni ekstrakt, također je djelovao inhibirajuće na redukciju filma nastalog u anodnim procesima (slika 37), što znači da se stabilnost nastalog filma dodatkom AAE povećava. Inhibitorno svojstvo pripisano je adsorpciji glavnih komponenti AAE (slika 13) koje su na površinu čelika 304 u umjetnoj morskoj vodi za metalne ione vezane Van der Waalsovima silama ( $\Delta G \approx -16,66 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Nastali film djeluje inhibirajuće na rast kolonije (slika 47) i smanjuje mikrobiološku aktivnost (tablica 25).

#### 4. 4. Čelik 316L

##### 4. 4. 1. Metabolička aktivnost bakterije *P. aeruginosa*

Koncentracija otopljenog kisika u ispitivanom mediju prije i nakon 14 dana inkubacije radnih elektroda od čelika 316L u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju prikazana je u tablici 25. Kako je vidljivo u tablici 25, početna koncentracija kisika u ispitivanom mediju prije inkubacije iznosila je  $5,53 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ . Nakon 14 dana inkubacije, koncentracija otopljenog kisika u biotičkom mediju snizila se na  $0,06 \pm 0,04 \text{ mg L}^{-1}$ , što je znatno niža koncentracija od one zabilježene u inhibiranom mediju ( $1,05 \pm 0,03 \text{ mg L}^{-1}$ ). Koncentracija otopljenog kisika, nakon 14 dana inkubacije elektroda u abiotičkom mediju iznosila je  $1,54 \pm 0,17 \text{ mg L}^{-1}$ . Rezultati upućuju na to da se obnavljanje i rast oksidnog filma na elektrodi od čelika 316L nakon 14 dana inkubacije odvijao u anoksičnim uvjetima u sva tri ispitivana medija.

Tablica 25. Koncentracija otopljenog kisika u ispitivanom mediju prije i nakon inkubacije elektroda od čelika 316L u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju u trajanju od 14 dana, zabilježeno pri 30 °C.

medij	O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )
Prije inkubacije	5,53±0,01
Abiotički	1,54±0,17
Biotički	0,06±0,04
Inhibirani	1,05±0,03

pH vrijednost ASWB izmjerena je prije inkubacije radnih elektroda i iznosila je  $7,21 \pm 0,02$ . pH vrijednosti medija koje su izmjerene nakon inkubacije elektroda od čelika 316L u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju prikazane su u tablici 26. Prilikom rane faze inkubacije (3-14 dana) radnih elektroda u abiotičkom mediju, pH vrijednost medija ostaje unutar početne pH vrijednosti, dok je nakon 30 dana inkubacije zabilježen porast pH vrijednosti na  $7,92 \pm 0,12$ . Nasuprot tomu, pH vrijednost biotičkog medija nakon 3 dana inkubacije opada s početne vrijednosti na  $6,76 \pm 0,04$ , potom nakon 7 dana

inkubacije raste na vrijednost od  $7,36 \pm 0,11$ . Za vrijeme 14 i 30 dana inkubacije elektrode od čelika 316L u inokuliranom bujonu morske vode, pH vrijednost medija se ponovno snižava na vrijednost od  $6,77 \pm 0,08$  i  $6,86 \pm 0,05$ , redom što se može pripisati metaboličkoj aktivnosti bakterije [3, 62]. Nakon dodatka inhibitora u biotički medij, zabilježena je pH vrijednosti od  $6,84 \pm 0,12$ . Kao što je već spomenuto, u ovom pH području (6 – 8) moguća je pasivacija čelika zbog formiranja tankog sloja Fe(II)/Fe(III) oksida koji štiti metal od oksidacije (slika 2). No, niska koncentracija kisika zabilježena za sva tri medija mogla bi biti jedan od ograničavajućih faktora za obnavljanje i rast filma.

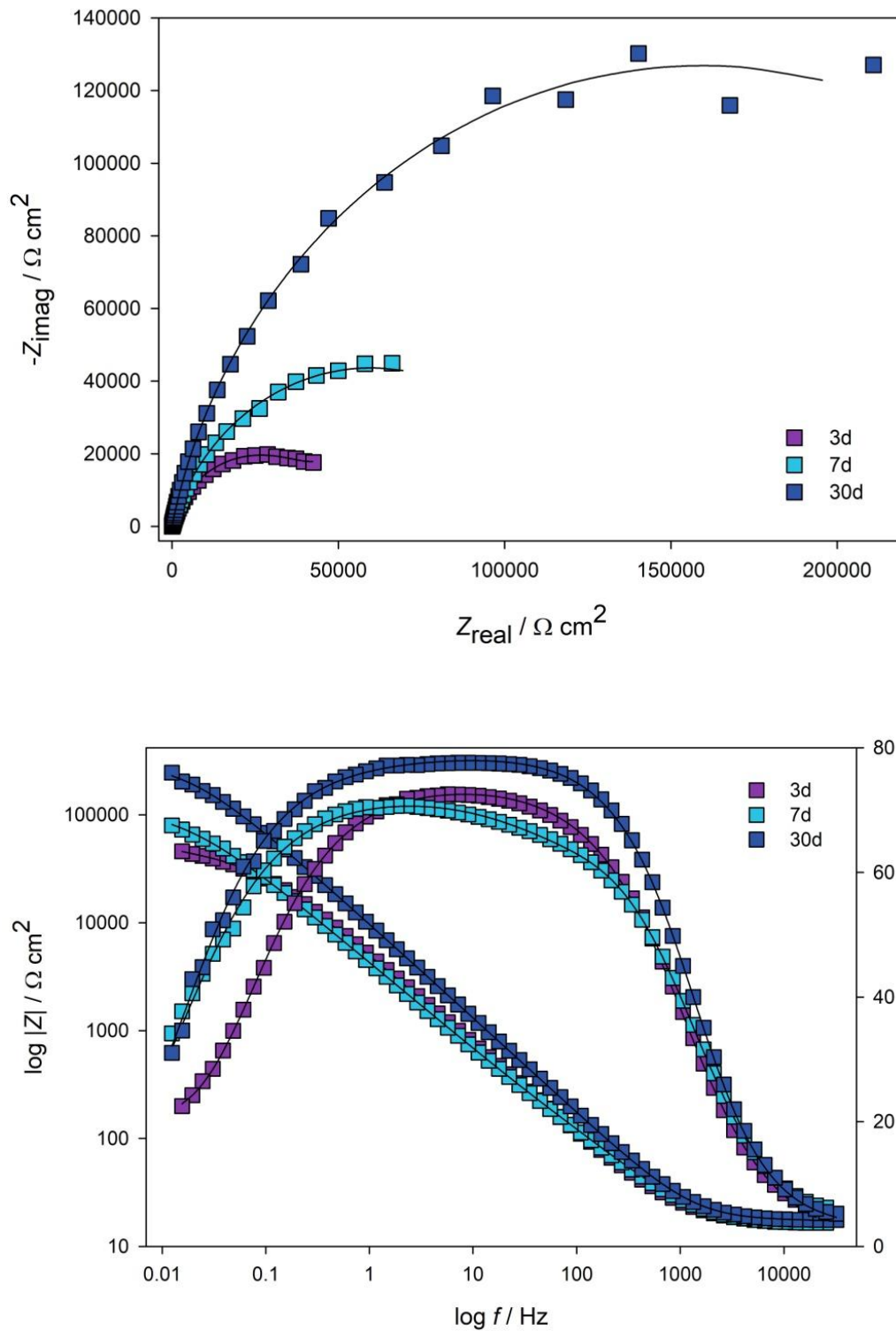
Tablica 26. pH vrijednosti medija nakon inkubacije elektroda od čelika 316L u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju.

Vrijeme inkubacije (d)	medij		
	abiotički	biotički	inhibirani
3	$7,00 \pm 0,07$	$6,76 \pm 0,04$	-
7	$7,08 \pm 0,03$	$7,36 \pm 0,11$	-
14	$7,00 \pm 0,04$	$6,77 \pm 0,08$	$6,84 \pm 0,12$
30	$7,92 \pm 0,12$	$6,86 \pm 0,05$	-

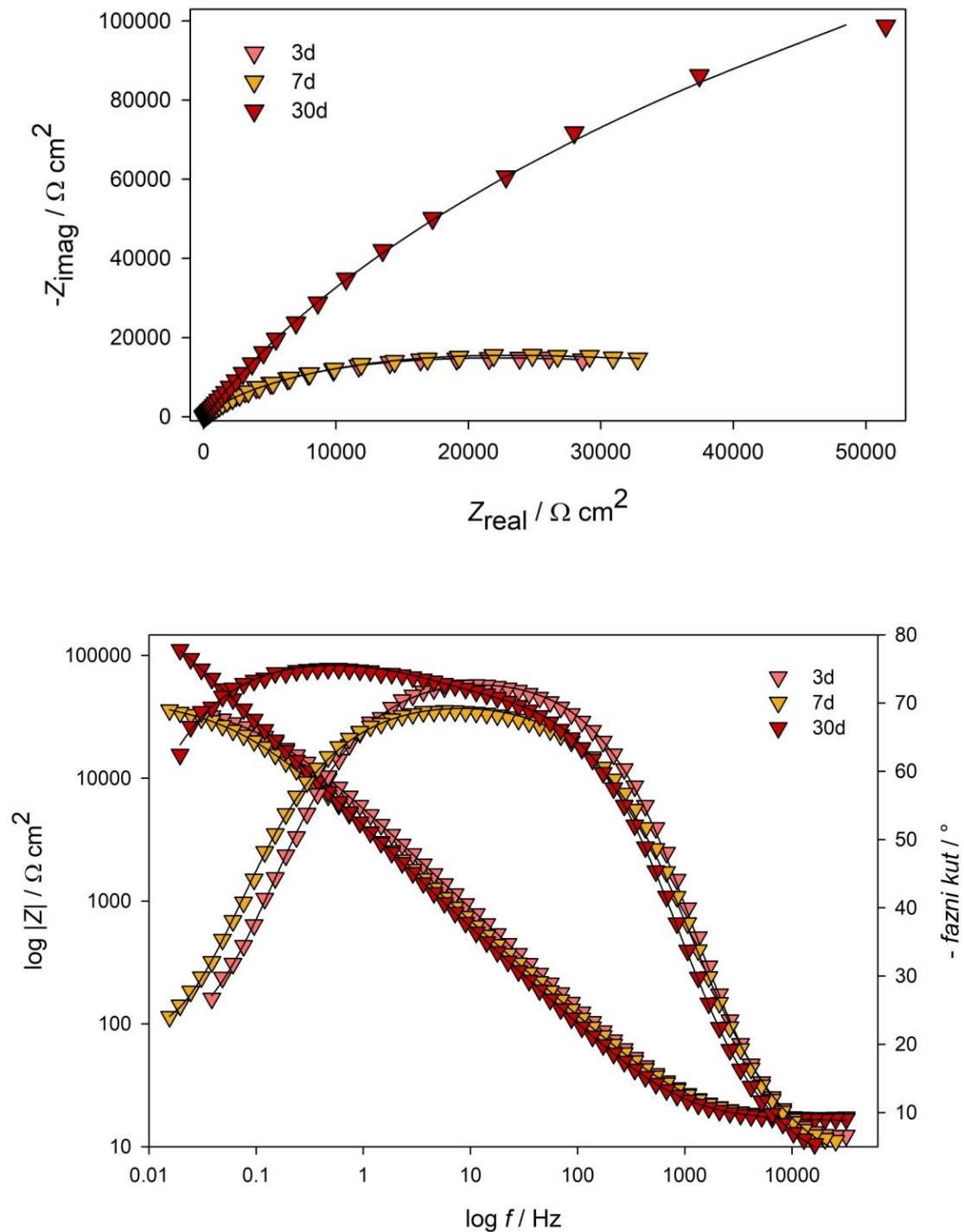
#### 4. 4. 2. Elektrokemijska mjerenja

##### 4. 4. 2. 1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijski impedancijski spektri elektroda od čelika 316L snimljeni na potencijalu otvorenog kruga, u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije elektroda u abiotičkom i biotičkom mediju u trajanju od 3, 7 i 30 dana prikazani su Nyquistovim i Bodeovim dijagramima na slikama 49-50. Vrijednosti  $E_{OCP}$  nakon inkubacije elektroda u abiotičkom mediju iznosile su:  $-0,130$  V za 3d,  $-0,137$  V za 7d i  $-0,045$  za 30 d. Nakon inkubacije radnih elektroda u biotičkom mediju, vrijednosti  $E_{OCP}$  iznosile su:  $-0,058$  V za 3d,  $-0,168$  V za 7d te  $-0,127$  V za 30 d.



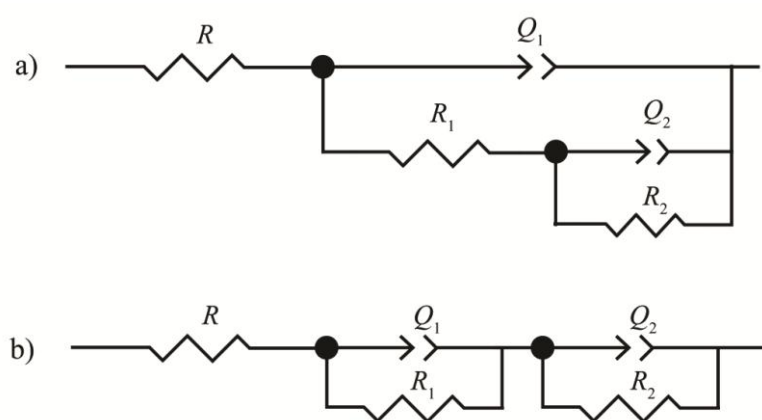
Slika 49. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra snimljenog na elektrodi od čelika 316L u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u abiotičkom mediju. Linije prikazuju modelirane podatke.



Slika 50. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra snimljenog na elektrodi od čelika 316L u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u biotičkom mediju. Linije prikazuju modelirane podatke.

Dobiveni spektri impedancije (Slike 49-50) analizirani su i usklađeni s električnim ekvivalentnim krugovima (EEK) prikazanim na slici 32. EIS podaci dobiveni za uzorke

čelika 316L izložene abiotičkom mediju opisani su modelom s dvije vremenske konstante  $[R(Q_1[R_1(Q_2R_2)])]$  (slika 51a). Ovim modelom opisani su i EIS rezultati dobiveni za uzorke čelika 316L inkubirane u biotičkom mediju u trajanju od 3 dana, dok su uzorci čelika 316L inkubirani u biotičkom mediju 7 i 30 dana opisani s EEK  $[R(Q_1R_1)(Q_2R_2)]$  (slika 51b). U ovim dodijeljenim EEK,  $R$  predstavlja omski ili nekompensirani otpor otopine između radne i referentne elektrode te za sva mjerenja iznosi  $16,1 \Omega \text{ cm}^2$ .  $Q_1$  i  $R_1$  predstavljaju kapacitet i otpor filma formiranog na površini čelika 316L u abiotičkom, odnosno biotičkom mediju.  $Q_2$  i  $R_2$  predstavljaju kapacitet električnog dvosloja, odnosno otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit [71, 129]. Vrijednosti EEK prikazane su u tablici 27.



Slika 51. Ekvivalentni električni krugovi korišteni u modeliranju impedancijskih spektara prikazanih na slikama 49, 50 i 52.

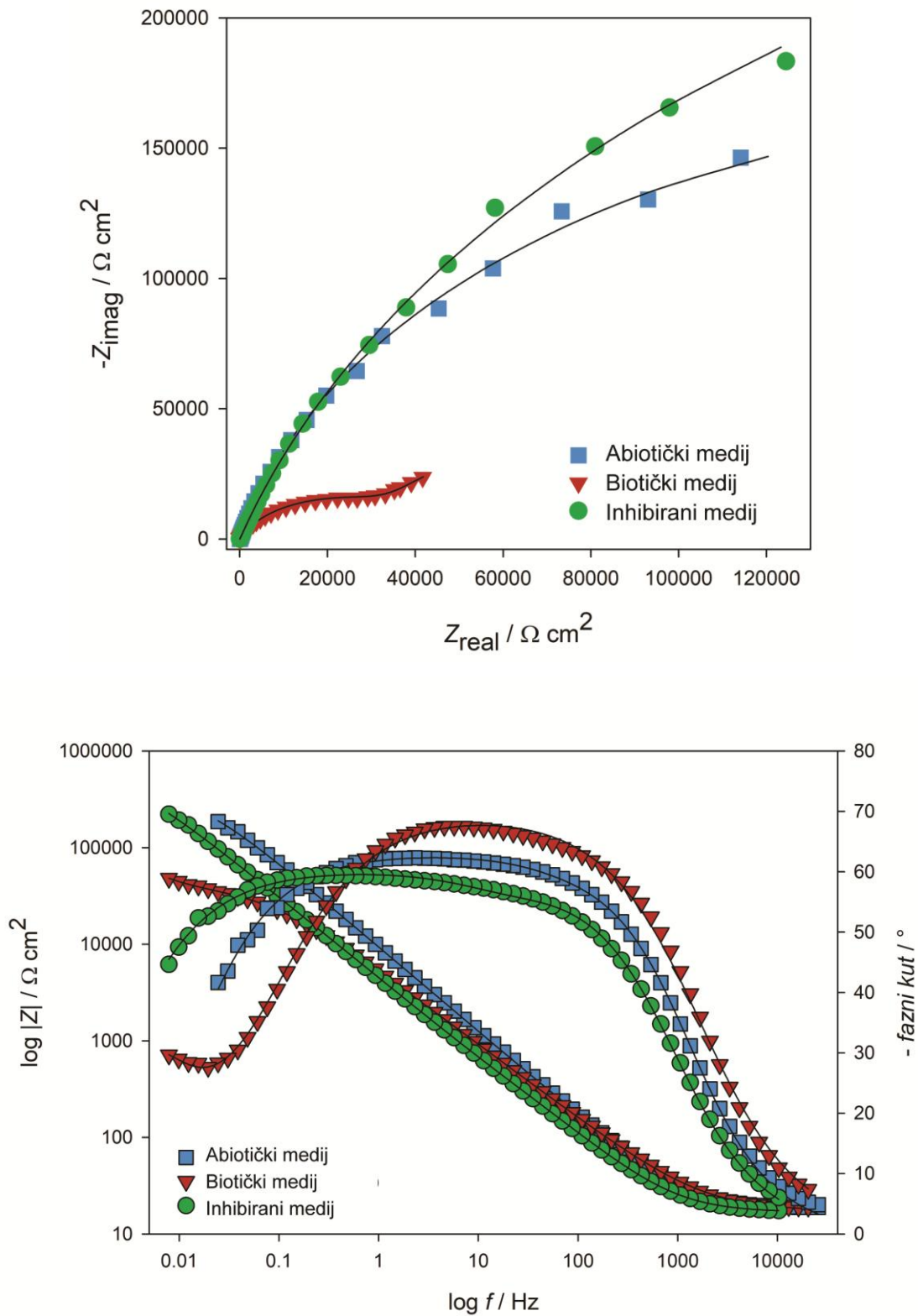
Tablica 27. Vrijednosti elemenata EEK dobivene analizom impedancijskih spektara elektrode od čelika 316L sa slika 49 i 50.

Medij	$t$	$Q_1 \times 10^5$	$n_1$	$R_1$	$Q_2 \times 10^5$	$n_2$	$R_2$
	d	$\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		$\text{k}\Omega \text{cm}^2$	$\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		$\text{k}\Omega \text{cm}^2$
Abiotički	3	4,26	0,828	21,04	12,61	0,986	22,54
	7	3,65	0,833	26,01	1,64	0,943	43,73
	30	4,67	0,828	57,23	1,64	0,970	139,88
Biotički	3	3,62	0,834	9,67	17,14	0,917	18,95
	7	5,46	0,792	10,19	15,40	0,908	22,68
	30	5,06	0,706	12,01	55,25	0,858	36,31



Impedancijski spektri dobiveni za uzorke čelika 316L izložene abiotičkom i biotičkom mediju pokazuju da ukupna impedancija ispitivanih sustava raste s povećanjem vremena inkubacije (slike 49-50). Međutim, ukupna impedancija čelika 316L izmjerena nakon inkubacije u biotičkom mediju, niža je od ukupne impedancije izmjerene nakon inkubacije u abiotičkom mediju za jednako vrijeme inkubacije. Kao što je vidljivo iz tablice 27, tijekom inkubacije čelika 316L u abiotičkom mediju, otpor formiranog filma,  $R_1$ , povećao se s  $21,0 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  na  $57,2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . U isto vrijeme, primijećeno je povećanje  $R_2$  sa  $22,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  na  $139,9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , što ukazuje da su se fizikalno-kemijska svojstva površinskog filma poboljšala s vremenom izlaganja. Naprotiv, vrijednosti otpora filma  $R_1$  i otpora prijenosu naboja za biotički medij  $R_2$ , niže su od vrijednosti dobivenih za abiotički medij za isti period izlaganja, gdje se  $R_2$  vrijednost za uzorke čelika 316L inkubirane u biotičkom mediju tijekom 30 dana ( $36,3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ) smanjila gotovo četiri puta u odnosu na abiotički medij ( $139,9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ) za jednako vrijeme inkubacije.

Utjecaj ekstrakta *Artemisia annua* L. (AAE) na stvaranje oksidnog filma na površini čelika 316L izloženog umjetnoj morskoj vodi u prisutnosti bakterije *P. aeruginosa* (PA) tijekom 14 dana inkubacije prikazan je Nyquistovim i Bodeovim dijagramima na slici 52. Vrijednost  $E_{\text{OCP}}$  nakon inkubacije elektroda u abiotičkom mediju iznosila je  $-0,085 \text{ V}$ ;  $-0,037 \text{ V}$  u biotičkom mediju, te  $-0,224 \text{ V}$  za inhibirani medij. Rezultati EIS mjerenja za čelik 316L nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom i inhibiranom mediju, opisani su EEK s dvije vremenske konstante [ $R(Q_1[R_1(Q_2R_2)])$ ] (Slika 51a), a u biotičkom mediju sa EEK prikazanim na slici 51b, [ $R(Q_1R_1)(Q_2R_2)$ ] [129, 136]. Prva vremenska konstanta predstavlja kapacitet  $Q_1$  i otpor filma  $R_1$  formiranog u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju. Druga vremenska konstanta predstavlja kapacitet električnog dvosloja  $Q_2$ , odnosno otpor prijenosu naboja  $R_2$  na međufaznoj granici elektroda/elektrolit [71, 129, 136].  $R$  predstavlja ohmski otpor elektrolita te je za sva mjerenja iznosio  $17,4 \Omega \text{ cm}^2$ . Vrijednosti EEK prikazane su u tablici 28.



Slika 52. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra snimljenog na elektrodi od čelika 316L u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju u trajanju od 14 dana. Linije prikazuju modelirane podatke.

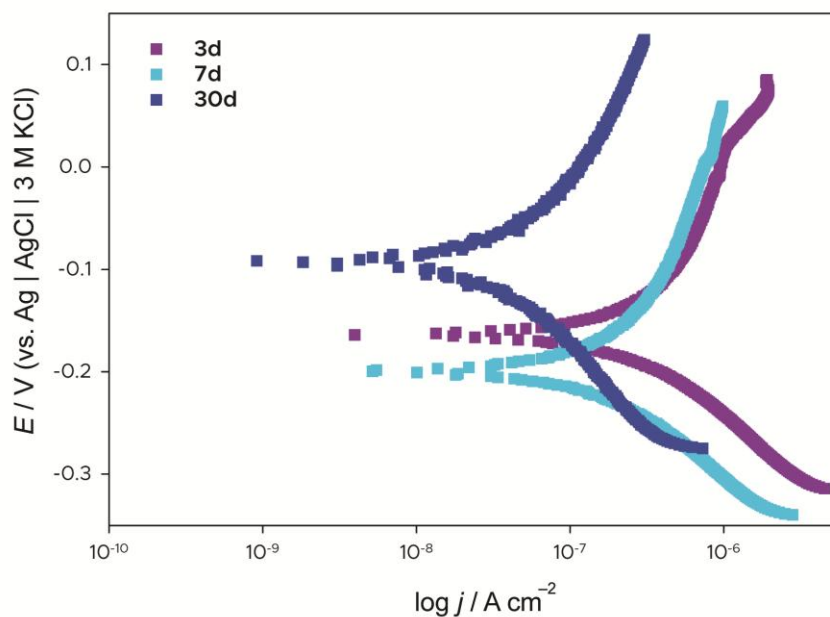
Tablica 28. Vrijednosti elemenata EEK dobivene analizom impedancijskih spektara elektrode od čelika 316L sa slike 52.

Medij	$Q_1 \times 10^5$	$n_1$	$R_1$	$Q_2 \times 10^5$	$n_2$	$R_2$
	$\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$		$k\Omega cm^2$	$\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$		$k\Omega cm^2$
Abiotički	2,85	0,873	39,20	4,40	0,963	123,40
Biotički	4,49	0,773	2,45	48,98	0,802	32,49
Inhibirani	4,26	0,835	35,34	0,81	0,985	63,80

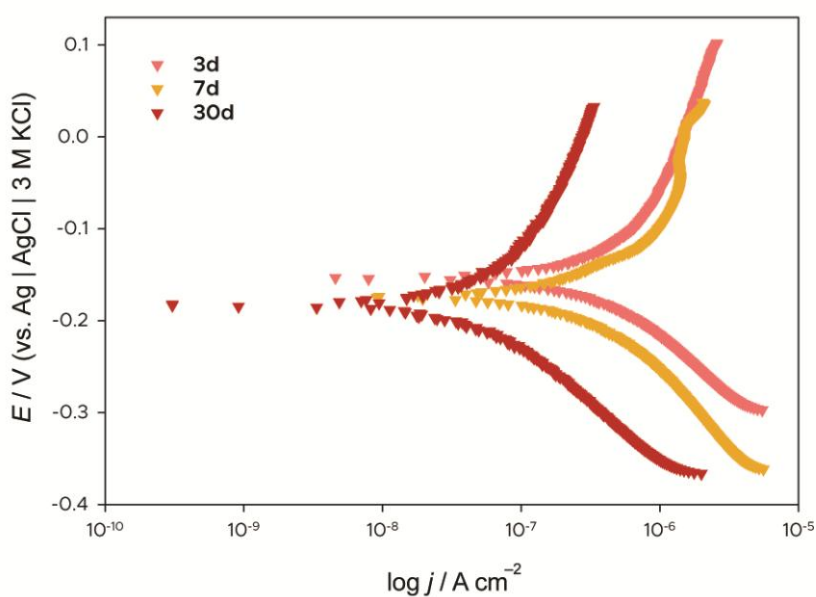
Negativan učinak PA na stvaranje oksidnog filma na površini čelika 316L u umjetnoj morskoj vodi potvrđen je EIS spektrima snimljenim nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom, i inhibiranom mediju (slika 52). Dodatak bakterije PA umjetnoj morskoj vodi, rezultirao je formiranjem filma otpora  $R_1 = 2,45 k\Omega cm^2$  što je šesnaest, odnosno četrnaest puta niže od vrijednosti dobivenih za abiotički ( $39,2 k\Omega cm^2$ ) i inhibirani medij ( $35,3 k\Omega cm^2$ ), redom. Kao što se može vidjeti iz tablice 28, dodatak AAE u biotički medij, povećao je otpor prijenosu naboja  $R_2$  do  $63,8 k\Omega cm^2$ , što je dvostruko više od vrijednosti postignute za biotički medij ( $32,5 \Omega cm^2$ ) za isto vrijeme inkubacije. EIS rezultati potvrdili su negativan utjecaj PA na formiranje oksidnog filma na površini čelika 316L u umjetnoj morskoj vodi, dok je dodatak AAE biotičkom mediju inhibirao utjecaj PA. Povećanje otpornosti i zaštitnih svojstava oksidnog filma u prisutnosti AAE rezultat je adsorpcije glavnih komponenti AAE, poput klorogenske kiseline (slika 12) na površinu elektroda od čelika 316L izloženih inhibiranom mediju i formiranja kompaktnijeg filma u prisutnosti *A. annua*.

#### 4. 4. 2. 2. Potenciodinamička polarizacija

Polarizacijske krivulje snimljene na elektrodama od čelika 316L u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u abiotičkom i biotičkom mediju u različitom vremenskom periodu prikazane su na slikama 53 i 54. Korozijski parametri dobiveni na temelju eksperimentalnih rezultata sa slike 53 i 54. prikazani u tablici 29.



Slika 53. Polarizacijske krivulje snimljene na čeliku 316L u otopini umjetne morske vode, nakon inkubacije u abiotičkom mediju s brzinom promjene potencijala od  $v = 0,5\text{ mV s}^{-1}$ .



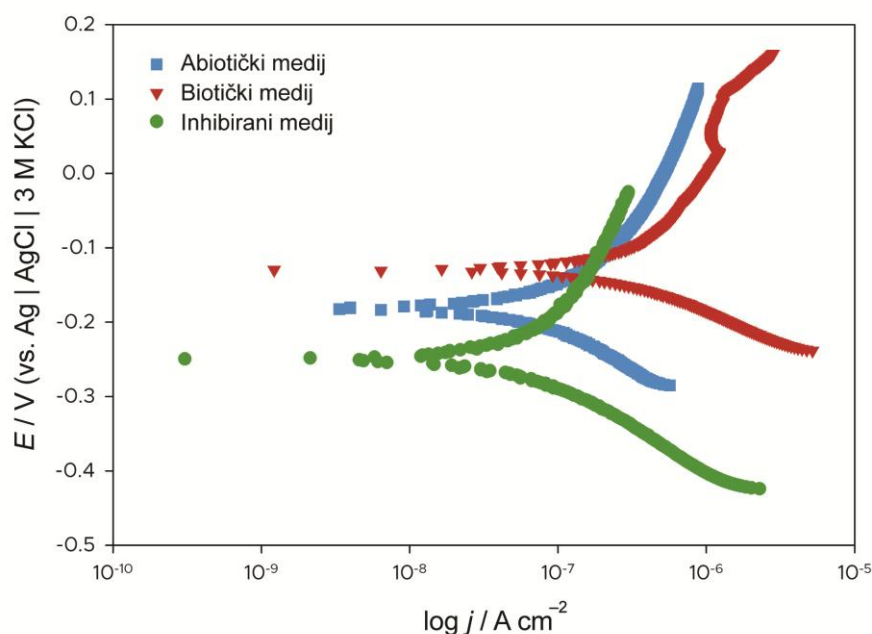
Slika 54. Polarizacijske krivulje snimljene na čeliku 316L u otopini umjetne morske vode, nakon inkubacije u biotičkom mediju s brzinom promjene potencijala od  $v = 0,5\text{ mV s}^{-1}$ .

Tablica 29. Vrijednosti korozivskih parametara za elektrode od čelika 316L u otopini umjetne morske vode, nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom i biotičkom mediju dobivene analizom eksperimentalnih rezultata sa slika 53 i 54.

Medij	$t$	$b_a$	$-b_c$	$E_{kor}$	$j_{kor}$	$r_{kor}$
	d	V dec <sup>-1</sup>	V dec <sup>-1</sup>	V	μA cm <sup>-2</sup>	μg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
Abiotički	3	0,114	0,093	-0,164	0,153	0,303
	7	0,153	0,090	-0,199	0,107	0,212
	30	0,104	0,102	-0,095	0,019	0,039
Biotički	3	0,283	0,134	-0,154	0,423	0,841
	7	0,127	0,152	-0,174	0,285	0,566
	30	0,096	0,082	-0,185	0,025	0,051

Polarizacijske krivulje čelika 316L inkubiranog u abiotičkom i biotičkom mediju tijekom 3, 7 i 30 dana, pokazuju pad gustoće korozivske struje s povećanjem vremena inkubacije (slike 53 i 54). Za oba medija, izračunate brzine korozije čelika 316L u umjetnoj morskoj vodi smanjivale su se s povećanjem vremena inkubacije. No brzine korozije u umjetnoj morskoj vodi u prisustvu bakterije *P. aeruginosa* (PA) više su od  $r_{kor}$  zabilježene za abiotički medij za jednako vrijeme inkubacije (tablica 29).

Na slici 55 predočene su polarizacijske krivulje snimljene na elektrodi od čelika 316L u otopini umjetne morske vode nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju. Korozivski parametri dobiveni na temelju eksperimentalnih rezultata sa slike 55 prikazani su u tablici 30 zajedno s inhibicijskom djelotvornošću AAE dodanog u korozivni medij izračunatoj uz pomoć jednadžbi 3.6 i 3.7.



Slika 55. Polarizacijske krivulje snimljene na elektrodi od čelika 316L u otopini umjetne morske vode, nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju s brzinom promjene potencijala od  $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Tablica 30. Vrijednosti korozivskih parametara za čelik 316L u otopini umjetne morske vode, nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju dobivene analizom eksperimentalnih rezultata sa slike 55.

Medij	$b_a$	$-b_c$	$E_{kor}$	$j_{kor}$	$IE$
	$\text{V dec}^{-1}$	$\text{V dec}^{-1}$	V	$\mu\text{A cm}^{-2}$	%
Abiotički	0,112	0,124	-0,190	0,058	–
Biotički	0,091	0,141	-0,124	0,217	–
Inhibirani	0,103	0,179	-0,248	0,044	79,7

Kao što se može vidjeti iz tablice 30, najviša gustoća korozivske struje od  $0,217 \mu\text{A cm}^{-2}$  postignuta je tijekom 14 dana inkubacije elektroda u biotičkom mediju, dok je najniža gustoća korozivske struje od  $0,044 \mu\text{A cm}^{-2}$  postignuta u inhibiranom mediju, što je vrlo blizu vrijednosti snimljene za abiotički medij ( $0,058 \mu\text{A cm}^{-2}$ ). PP krivulje i parametri korozije dobiveni za elektrode od čelika A36 inkubirane u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju (slika 55, tablica 30) potvrdili su da je bakterija *P. aeruginosa* ubrzala koroziju čelika 316L u umjetnoj morskoj vodi, dok je dodatak AAE doveo do sniženja

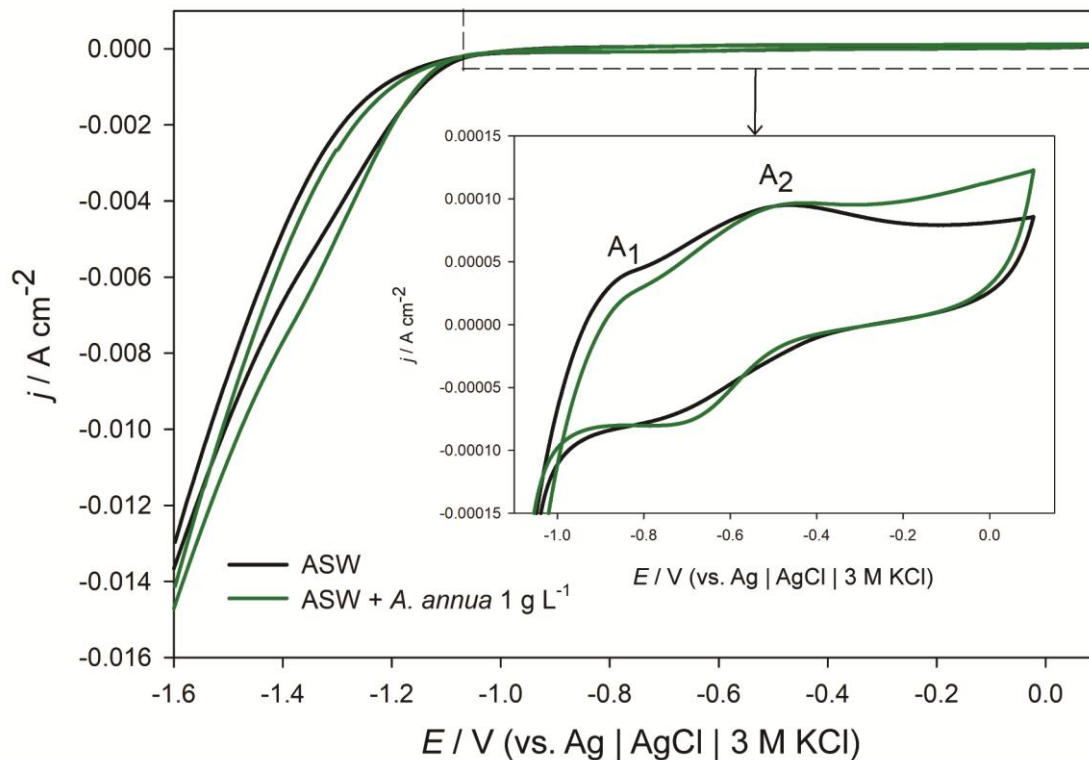
gustoće korozijske struje i brzine korozije, što je u skladu s elektrokemijskim podacima dobivenim EIS mjerenjima. Djelotvornost inhibitora izračunata uz pomoću jednadžbe 3.6 i 3.7 iznosila je gotovo 80% (tablica 30).

#### **4. 4. 2. 3. Mehanizam adsorpcije biljnog ekstrakta**

Djelotvornost ekstrakta *Artemisia annua* L. (AAE) kao inhibitora korozije legure čelika 316L u umjetnoj morskoj vodi bez prisutnosti bakterije dodatno je ispitano CV, EIS i PP mjerenjima bez i sa dodatkom različitih koncentracija slatkog pelina.

##### **4. 4. 2. 3. 1. Ciklička voltametrija**

Na slici 4. 4. 8 prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni na čeliku 316L između potencijala katodne granice  $E_{k.g.} = -1,6$  V i potencijala anodne granice  $E_{a.g.} = -0,1$  V u otopini umjetne morske vode bez i s prisustvom inhibitora (koncentracija  $1 \text{ g L}^{-1}$ ). Pri ovim potencijalima, površina čelika 316L već je prekrivena pasivnim slojem Cr(III) oksida [27].



Slika 56. Ciklički voltamogrami snimljeni na čeliku 316L u umjetnoj morskoj vodi (ASW), bez i s dodatkom inhibitora, koncentracije  $1 \text{ g L}^{-1}$  (označeno na slici) s brzinom promjene potencijala od  $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ .

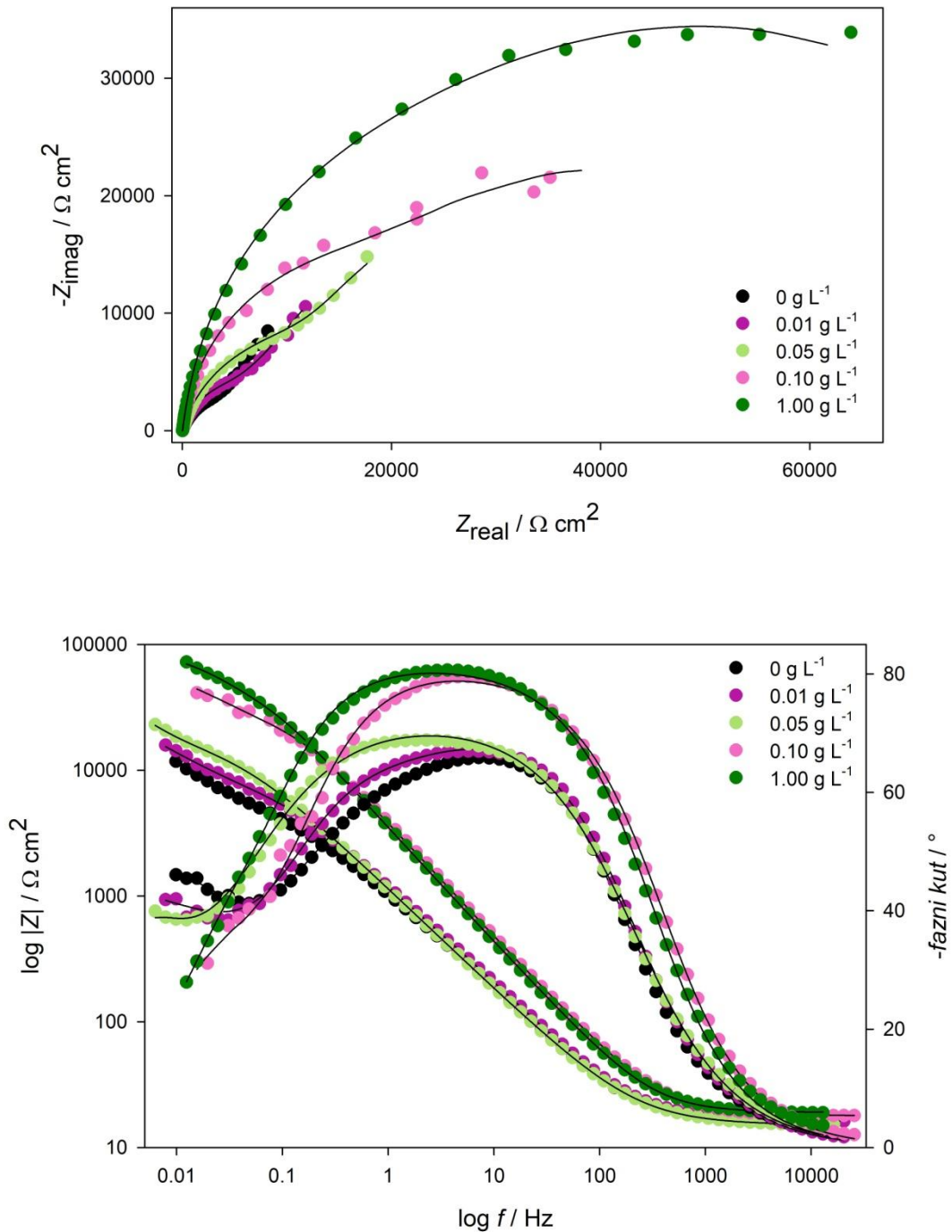
Polarizacijom elektrode pri brzini promjene potencijala od  $30 \text{ mV s}^{-1}$ , na anodnom dijelu voltamograma čelika 316L snimljenog u umjetnoj morskoj vodi (slika 56) uočavaju se dva oksidacijska strujna vrha,  $A_1$  i  $A_2$ . Anodni strujni vrh  $A_1$  vidljiv na oko  $-0,700 \text{ V}$  povezan je s formiranjem oksidacijom Fe(II) hidroksida u kompaktni  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [138, 139], dok je drugi anodni strujni vrh,  $A_2$  koji se javlja na oko  $-0,450 \text{ V}$ , povezan s djelomičnom oksidacijom nastalog magnetita u Fe(III)oksid,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i Fe(III) oksohidroksid,  $\text{FeOOH}$  [138, 140]. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma zabilježen je redukcijski strujni vrh koji odgovara redukciji nastalih oksida/hidroksida [163]. Ukupni naboj utrošen u procesima oksidacije,  $Q_A$  je s dodatkom AAE snižen (slika 56). Količina naboja od  $22,62 \mu\text{C cm}^{-2}$  odgovara filmu debljine  $5,95 \text{ pm}$  (ASW), dok količina naboja od  $13,15 \mu\text{C cm}^{-2}$  odgovara filmu debljine  $3,46 \text{ nm}$  (s dodatkom AAE). Djelotvornost AAE kao inhibitora korozije čelika 316L u umjetnoj morskoj vodi izračunata iz CV podataka iznosila je  $42\%$ .



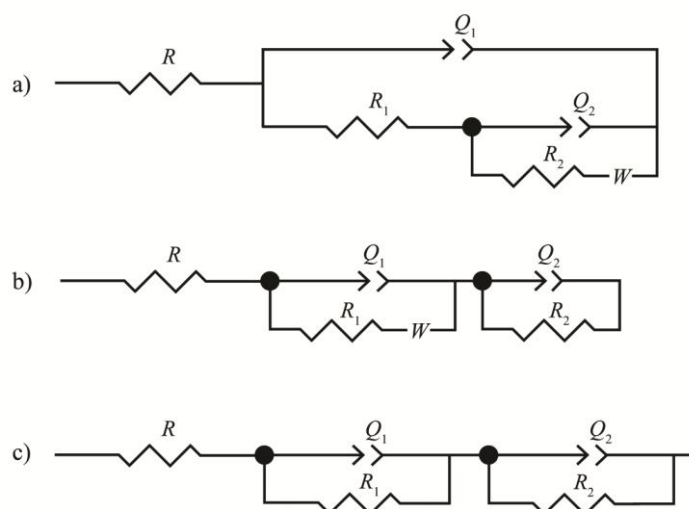
**4. 4. 2. 3. 2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija**

Impedancijski spektri elektrode od čelika 316L koji su snimljeni na potencijalu otvorenog kruga u otopini umjetne morske vode bez i sa dodatkom različitih koncentracija AAE predočeni su na slici 57. Vrijednost  $E_{OCP}$  za čisti elektrolit iznosila je  $-0,134$  V, dok su uz dodatak *A. annua* zabilježene sljedeće vrijednosti:  $-0,104$  V za  $0,01$  g L<sup>-1</sup>,  $-0,140$  V za  $0,05$  g L<sup>-1</sup>,  $-0,134$  V za  $0,50$  g L<sup>-1</sup> te  $-0,114$  za  $1,00$  g L<sup>-1</sup>.

Eksperimentalni rezultati snimljeni na čeliku 316L u otopini umjetne morske vode (ASW) usklađeni su s ekvivalentnim električnim krugom (EEK) prikazanim na slici 58a, dok su rezultati pri dodatku ekstrakta *A. annua* (AAE) koncentracije  $0,01$  g L<sup>-1</sup> i  $0,05$  g L<sup>-1</sup> usklađeni s EEK prikazanim na slici 58b. EIS rezultati snimljeni pri dodatku AAE koncentracije  $0,50$  g L<sup>-1</sup> i  $1,00$  g L<sup>-1</sup> usklađeni su s EEK prikazanim na slici 58c. U prikazanim EEK,  $R$  predstavlja otpor elektrolita koji je za sva mjerenja iznosio  $16,9$  Ω cm<sup>2</sup>. Prva vremenska konstanta predstavlja otpor  $R_1$  i kapacitet formiranog filma  $Q_1$ , dok druga vremenska konstanta predstavlja otpor prijenosu naboja na međufaznoj granici elektroda/elektrolit  $R_2$  i kapacitet električnog dvosloja  $Q_2$ .  $W$  predstavlja Warburgov distribucijski element. Vrijednosti elemenata EEK prikazane su u tablici 31.



Slika 57. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra snimljenog na elektrodi od čelika 316L u umjetnoj morskoj vodi, bez i s dodatkom različitih koncentracija slatkog pelina (označeno na slici). Simboli prikazuju eksperimentalne, a linije modelirane podatke.



Slika 58. Ekvivalentni električni krugovi korišteni u modeliranju impedancijskih spektara prikazanih na slici 57.

Tablica 31. Vrijednosti elemenata kruga dobivene analizom impedancijskog spektra elektrode od čelika 316L sa slike 57.

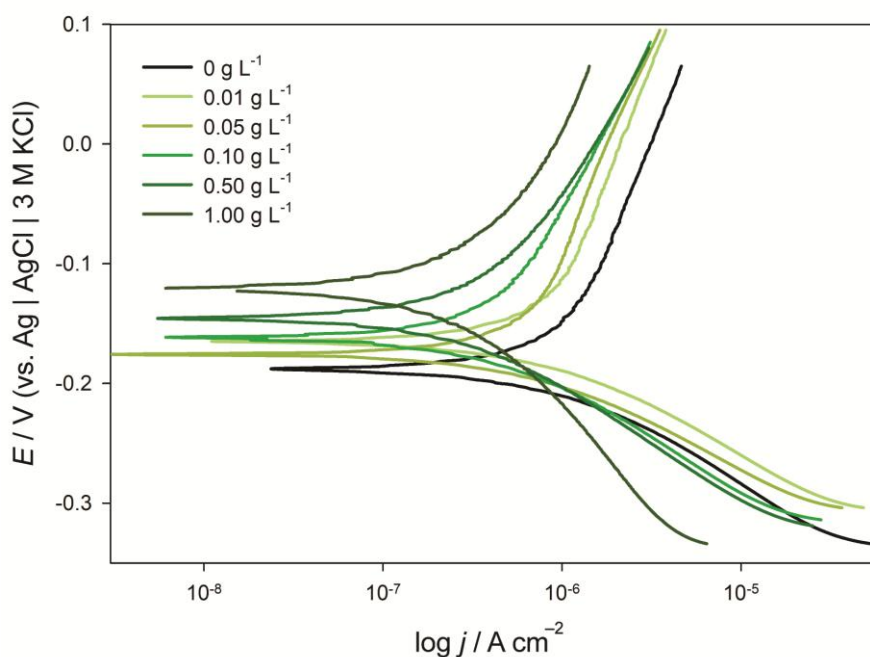
$\gamma$ $\text{g L}^{-1}$	$R_1$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Q_1 \times 10^4$ $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_1$	$W \times 10^4$ $\Omega^{-1} \text{ s}^{0,5} \text{ cm}^{-2}$	$R_2$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Q_2 \times 10^4$ $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_2$	$\theta$	$\frac{IE}{\%}$
0	2,96	1,53	0,827	4,26	4,12	6,68	0,947	–	–
0,01	3,07	2,15	0,814	2,80	8,71	4,14	0,923	0,40	40,0
0,05	3,59	19,69	0,870	2,99	14,15	2,13	0,969	0,60	60,1
0,50	15,52	1,52	0,822	–	22,48	0,71	0,962	0,81	81,4
1,00	19,89	0,93	0,863	–	44,16	1,19	0,989	0,89	90,0

Elektrokemijski impedancijski spektar elektrode od čelika 316L snimljen u umjetnoj morskoj vodi (ASW) pri niskim frekvencijama pokazuje pravac s nagibom od  $45^\circ$ , što je karakteristično za proces difuzije, stoga je proces pri niskim frekvencijama interpretiran Warburgovim elementom impedancije,  $W$  koji opisuje procese difuzije u čvrstoj fazi kroz sloj konačne debljine. Međutim, dodatkom AAE koncentracije  $0,01 \text{ g L}^{-1}$  i  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ ,  $W$  element zabilježen je na katodnom dijelu površine, što može biti povezano sa procesima adsorpcije komponenti ekstrakta koje zamjenjuju primarno adsorbirane molekule vode ili druge nabijene vrste [5, 65]. Povećanjem koncentracije AAE Warburgov element izostaje, što je rezultat adsorpcije glavnih komponenti ekstrakta na površinu oksidnog filma. Opor oksidnog filma  $R_1$  raste s povećanjem koncentracije ekstrakta  $A$ .

*annua*, te doseže maksimalnu vrijednost od  $R_1 = 19,9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (tablica 31) pri dodatku  $1,00 \text{ g L}^{-1}$  AAE. Posljedično s povećanjem koncentracije AAE raste i otpor prijenosu naboja ( $R_2$ ), gdje je najveća vrijednost zabilježena u ASW pri dodatku  $1,00 \text{ g L}^{-1}$  AAE ( $R_2 = 44,2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , tablica 31). Maksimum učinkovitosti inhibicije od 90% dosegnut je pri najvećoj koncentraciji AAE.

#### 4. 4. 2. 3. 3. Potenciodinamička polarizacija

Na slici 59. predočene su polarizacijske krivulje snimljene na elektrodi od čelika 316L u otopini umjetne morske vode, bez i sa dodatkom različitih koncentracija slatkog pelina. Korozijski parametri dobiveni na temelju eksperimentalnih rezultata sa slike 59 prikazani su u tablici 32.



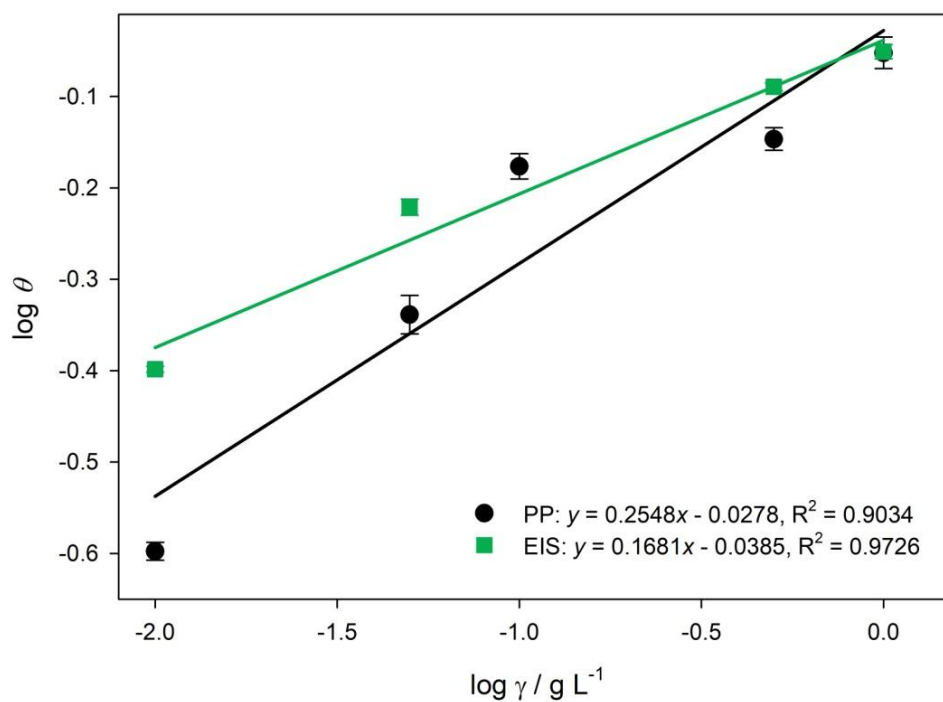
Slika 59. Polarizacijske krivulje snimljene na elektrodi od čelika 316L u otopini umjetne morske vode bez i sa dodatkom različitih koncentracija ekstrakta *A. annua* (označeno na slici) s brzinom promjene potencijala od  $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Tablica 32. Vrijednosti korozivskih parametara za čelik 316L u otopini umjetne morske vode bez i sa dodatkom različitih koncentracija slatkog pelina dobivene analizom eksperimentalnih rezultata sa slike 59.

$\gamma$ $\text{g L}^{-1}$	$b_a$ $\text{V dec}^{-1}$	$-b_c$ $\text{V dec}^{-1}$	$E_{kor}$ $\text{V}$	$j_{kor}$ $\mu\text{A cm}^{-2}$	$\theta$	$\eta$ $\%$
0	0,131	0,059	-0,188	0,479	–	–
0,01	0,105	0,054	-0,165	0,358	0,25	25,3
0,05	0,074	0,053	-0,176	0,259	0,46	45,9
0,10	0,071	0,056	-0,162	0,160	0,67	66,6
0,50	0,092	0,058	-0,145	0,137	0,71	71,4
1,00	0,047	0,047	-0,121	0,054	0,89	88,7

Kako je vidljivo u tablici 32 gustoća korozivske struje se smanjuje s povećanjem koncentracije AAE, što je rezultat adsorpcije glavnih komponenti ekstrakta na površinu čelika 316L. Istovremeno dolazi do pomaka  $E_{kor}$  prema pozitivnijim vrijednostima. Najveći pomak (67 mV) zabilježen je pri najvećoj koncentraciji ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) prema čemu se AAE može klasificirati kao mješoviti inhibitor korozije čelika 316L u umjetnoj morskoj vodi [6, 124]. Prisutnost AAE ne utječe na vrijednosti katodnih Tafelovih nagiba što upućuje na to da ekstrakt blokira aktivna mjesta na površini čelika 316L [124]. S povećanjem koncentracije, raste i stupanj prekrivenosti površine čelika 316L inhibitorom. Maksimum učinkovitosti inhibicije od gotovo 90% postignut je uz dodatak najviše koncentracija AAE.

Prekrivenost površine elektrode ekstraktom slatkog pelina izračunata iz EIS i PP rezultata uz pomoć jednadžbi 3.5 i 3.6, dalje je korištena u evaluaciji adsorpcijskog mehanizma ekstrakta na površinu ispitivane elektrode u umjetnoj morskoj vodi. Nakon grafičkog testiranja različitih izoterma, linearna korelacija postignuta je pomoću Freundlichove adsorpcijske izoterme. Dobiveni rezultati su prikazani na slici 60.



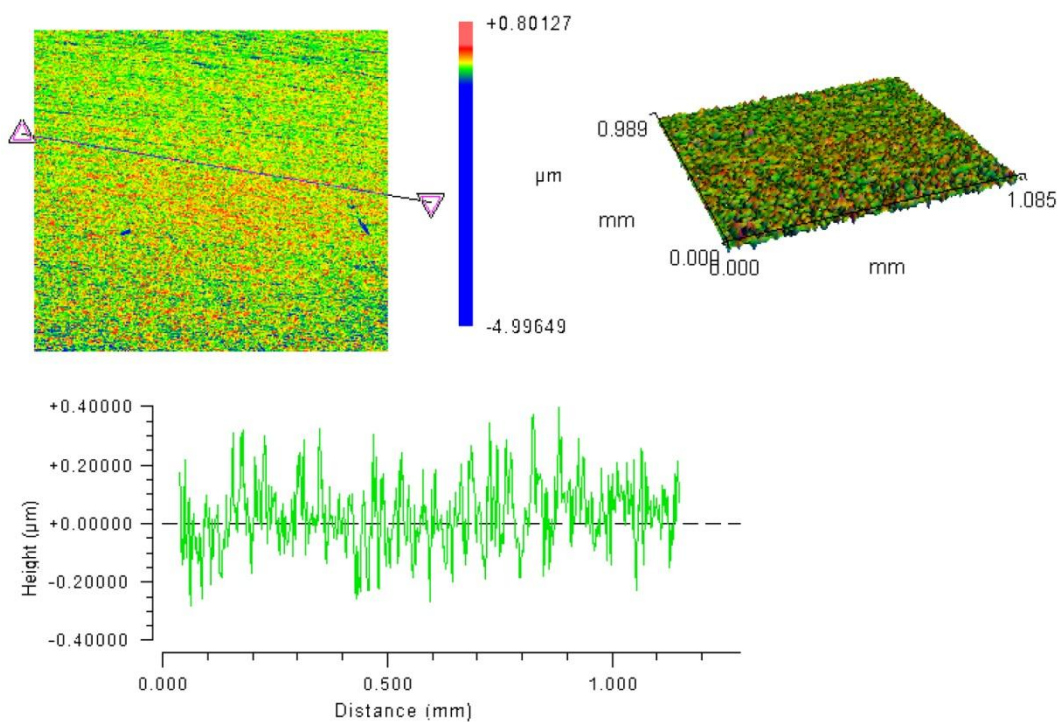
Slika 60. Freundlichova adsorpcijska izoterma za vodeni ekstrakt slatkog pelina na elektrodi od čelika 316L u otopini umjetne morske vode.

Vrijednosti adsorpcijske konstante,  $K$  i Gibbsove slobodne energije,  $\Delta G$  izračunate iz EIS i PP podataka uz pomoć jednadžbi 3.8 i 3.9 su bile sljedeće:  $K = 0,915$  i  $\Delta G = -16,90 \text{ kJ mol}^{-1}$  (EIS),  $K = 0,938$  i  $\Delta G = -16,96 \text{ kJ mol}^{-1}$  (PP). Dobiveni rezultati upućuju na to da su glavne komponente AAE za površinu ispitivane legure vezane elektrostatskim interakcijama [132, 133].

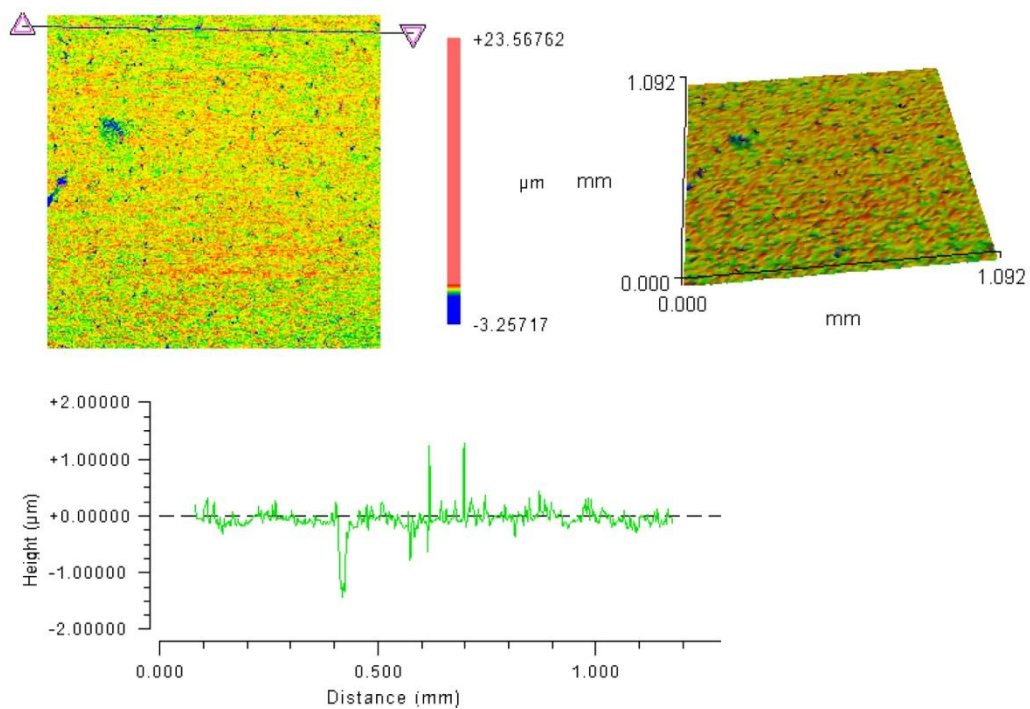
### 4. 4. 3. Analiza površine i karakterizacija oksidnog filma

#### 4. 4. 3. 1. Beskontaktna optička profilometrija

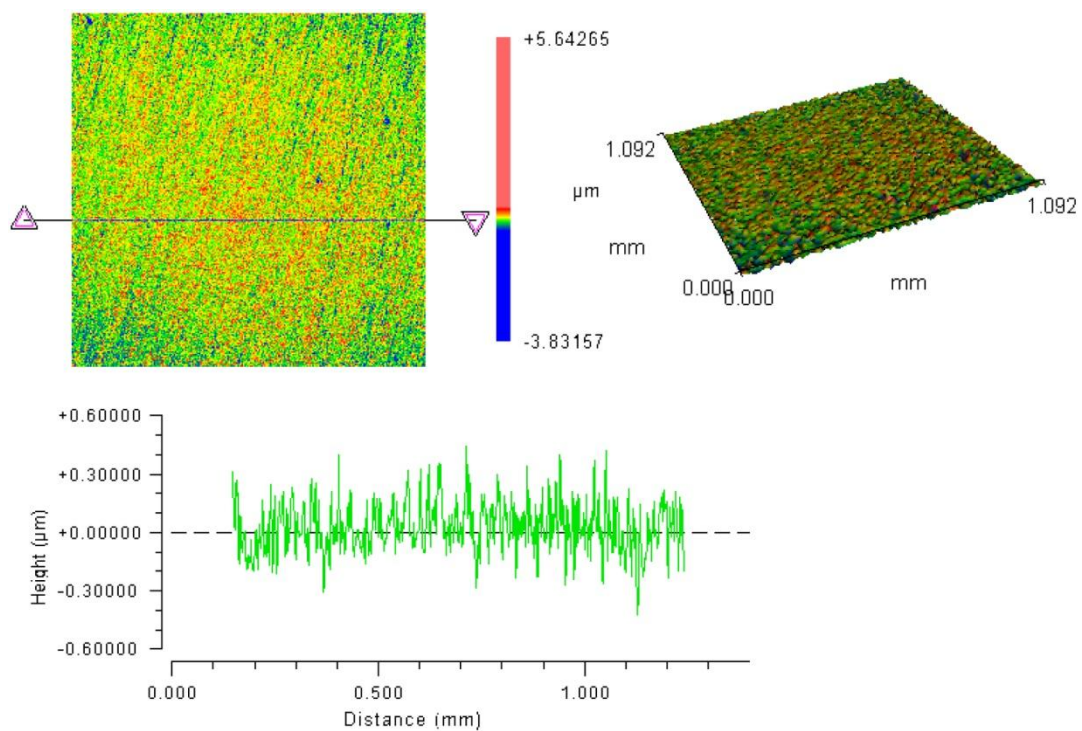
Rezultati profilometrijske analize elektroda od čelika 316L koje su bile izložene abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju 21 dan prikazani su na slikama 61-63.



Slika 61. 2D i 3D profili površine elektrode od čelika 316L koja je bila izložena abiotičkom mediju u trajanju od 21 dan.



Slika 62. 2D i 3D profili površine elektrode od čelika 316L koja je bila izložena biotičkom mediju u trajanju od 21 dan.



Slika 63. 2D i 3D profili površine elektrode od čelika 316L koja je bila izložena inhibiranom mediju u trajanju od 21 dan.

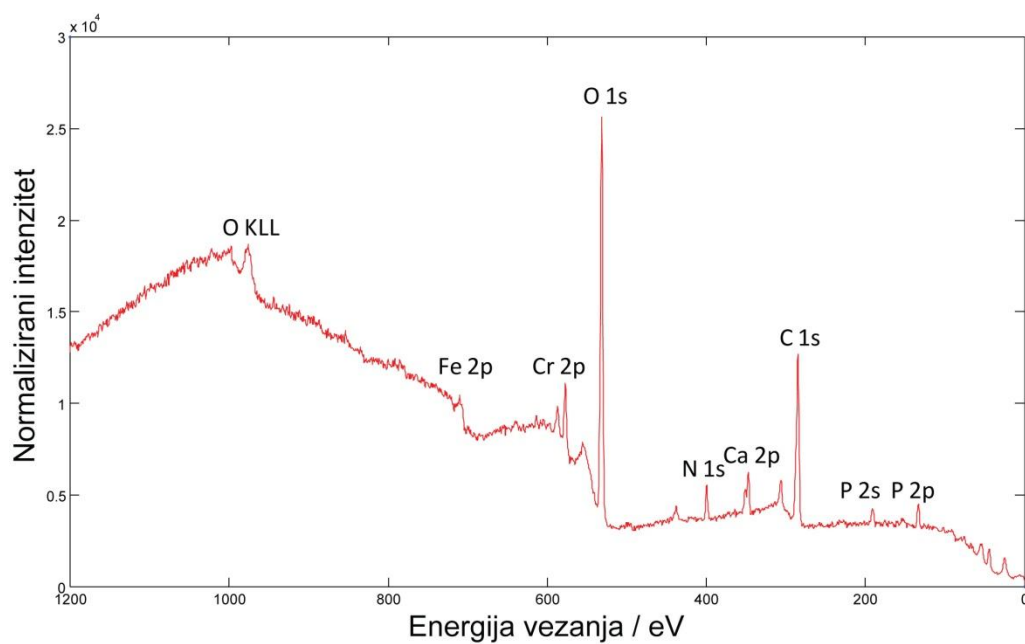


Trodimenzionalni (3D) i linearni (2D) profili elektroda od čelika 316L koje su bile inkubirane u biotičkom mediju pokazuju oštećenja u obliku točkaste korozije (slika 62). Dubina jamica na predodčenom 2D profilu doseže i do 1,25  $\mu\text{m}$ . Ovakva oštećenja nisu primijećena na elektrodama izloženim abiotičkom (slika 61), niti inhibiranom mediju (slika 63). Prosječna hrapavost površinskog sloja formiranog tijekom 21 dana inkubacije elektroda od čelika 316L u biotičkom mediju bila je  $\sim 0,108 \mu\text{m}$ . Nakon inkubacije elektroda u abiotičkom mediju uočeno je samo nekoliko manjih jamica te je formiran površinski film s prosječnom hrapavošću od  $\sim 0,086 \mu\text{m}$  (slika 61). Slični rezultati zabilježeni su uz dodatak slatkog pelina biotičkom mediju; broj jamica je očigledno smanjen i formiran je ujednačeniji površinski film s prosječnom hrapavošću od  $\sim 0,099 \mu\text{m}$ .

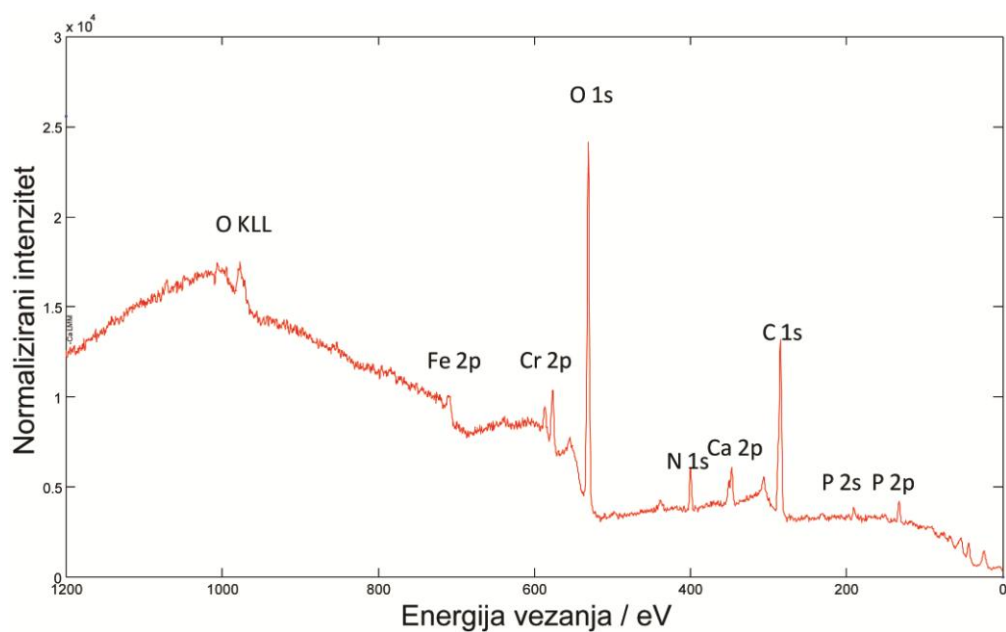
#### **4. 4. 3. 2. XPS analiza**

Površine čelika 316L presvučene oksidnim filmom formiranim za vrijeme 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju analizirane su pomoću XPS, kako bi se karakterizirao kemijski sastav površine, te utvrdilo oksidacijsko stanje elemenata. Osim toga, provedeno je XPS dubinsko profiliranje u kombinaciji s Ar-ionskim raspršivanjem na svim uzorcima kako bi se dobila dubinska distribucija elemenata u površinskom sloju i procijenila debljina filmova formiranih na površinama ispitivanog materijala.

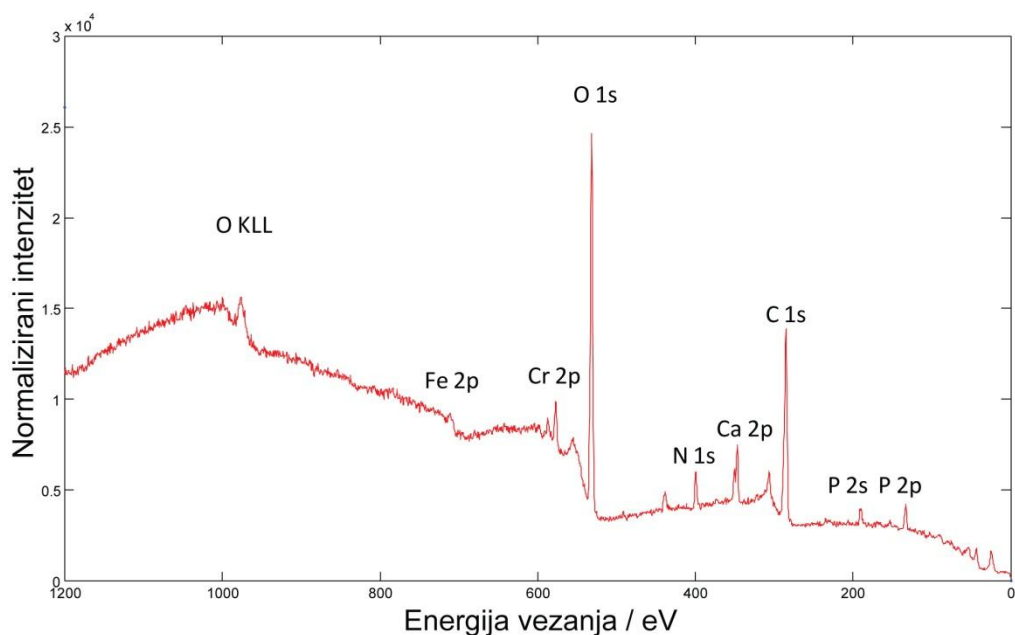
Na slikama 64-66 prikazani su pregledni-rezolucijski XPS spektri snimljeni na elektrodama od čelika 316L inkubiranih u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju. Na preglednim spektrima svih uzoraka, uočavaju se pikovi karakteristični za elemente C, O, N, P, Ca, Fe, Ni i Cr (slike 64-66). Kvantitativni sastav ispitivanih površina izračunat iz XPS spektra (slike 64-66) izražen je u atomskim udjelima (at. %), te su dobivene vrijednosti prikazane u tablici 33.



Slika 64. Pregledni XPS spektar čelika 316L inkubirane u abiotičkom mediju u trajanju od 14 dana.



Slika 65. Pregledni XPS spektar čelika 316L inkubirane u biotičkom mediju u trajanju od 14 dana.

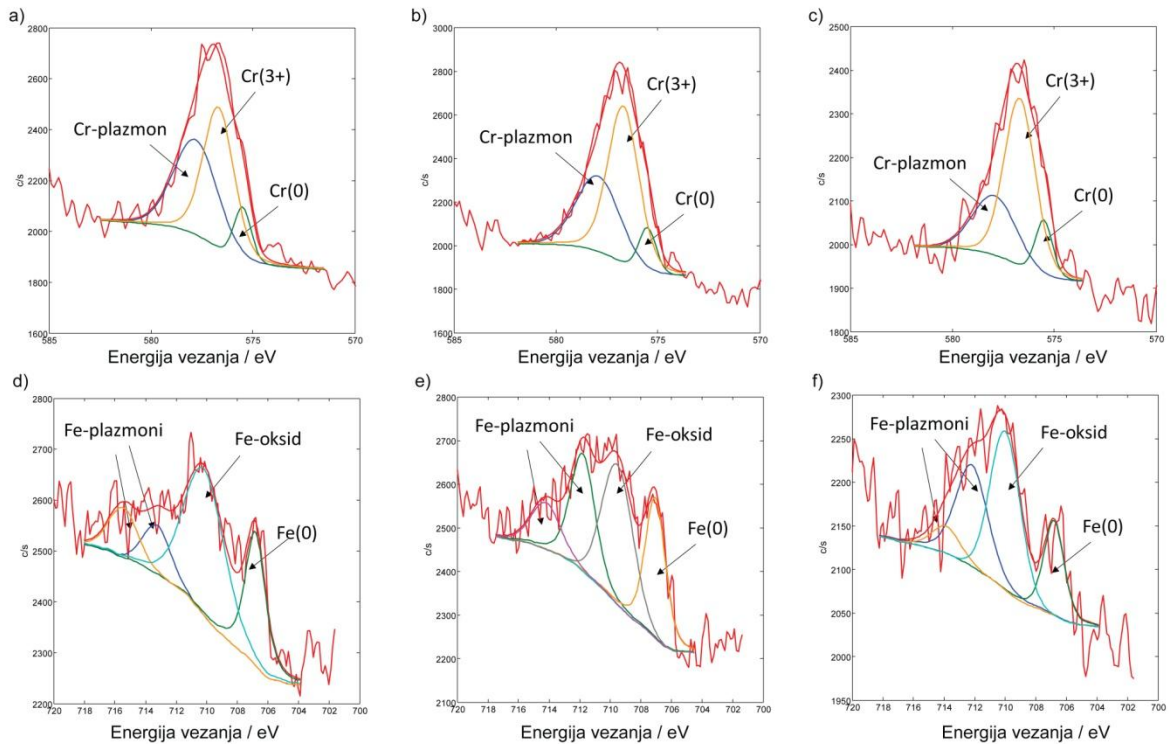


Slika 66. Pregledni XPS spektar čelika 316L inkubirane inhibiranom mediju u trajanju od 14 dana.

Tablica 33. Kvantitativni sastav površine čelika 316L nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju izračunat iz XPS spektra prikazanim na slikama 64-66. (izraženo u at.%).

Medij	Element						
	C	O	N	P	Ca	Cr	Fe
Abiotički	50,2	37,3	3,7	3,1	1,8	2,6	1,3
Biotički	47,9	37,1	5,0	2,9	2,3	3,0	1,8
Inhibirani	52,9	34,9	4,3	3,0	2,6	1,6	0,7

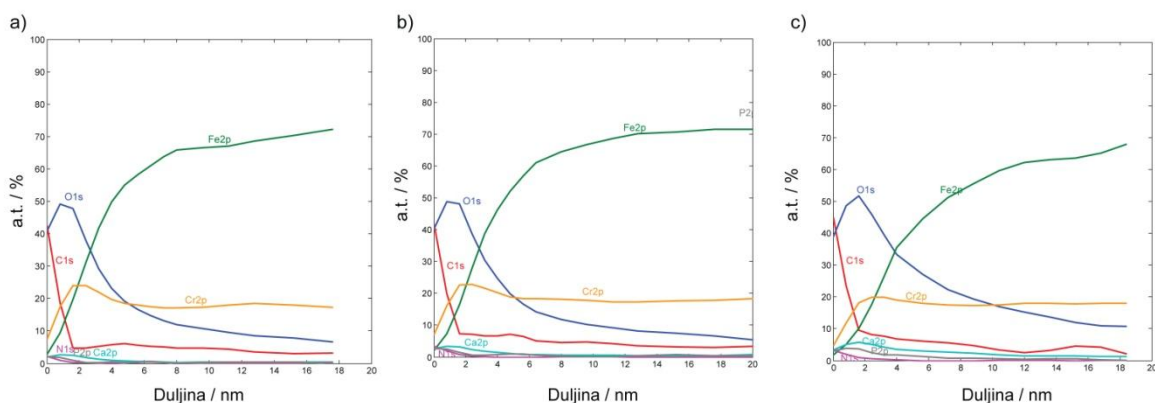
Oksidacijska stanja Fe i Cr procijenjena su iz visoko rezolucijskih XPS spektara Fe 2p i C 2p, prikazanih na slici 67. Dodjeljivanje oksidacijskih stanja elemenata iz XPS spektara provedeno je prema referenci [135].



Slika 67. Normalizirani Cr  $2p_{3/2}$  (a, b, c) i Fe  $2p_{3/2}$  (d, e, f) visokorezolucijski XPS spektri čelika 316L inkubirane u abiotičkom (a, d), biotičkom (b, e) i inhibiranom mediju (c, f).

Cr  $2p_{3/2}$  spektri uzoraka čelika 316L inkubirane u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju pokazuju tri pika (slika 67a-c). Vrh na 575,0 eV povezan je s Cr(0) metalnim stanjem, vrhovi na 576,7 eV i 578,0 eV povezani su s Cr(3+) oksidacijskim stanjem i Cr-plazmonom koji potječu iz sloja Cr-oksida. Oblik Cr  $2p_{3/2}$  XPS spektra je kod svih uzoraka sličan što upućuje na prisutnost tankog Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksida na Fe-Cr supstratu.

Nakon analize površinskog sastava, provedeno je XPS dubinsko profiliranje kako bi se dobila raspodjela elemenata do 20 nm ispod površine. XPS dubinski profili raspodjele elemenata za uzorke čelika 316L inkubirane u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju prikazani su na slici 68. Kako je predočeno slici 68, krivulja koncentracije kisika ukazuje na prisutnost tankog oksidnog sloja na površini metalne podloge. Na površini oksidnih slojeva, također su prisutni elementi C, P, Na, Ca koji su se vjerojatno tijekom inkubacije istaložili na površinu čelika 316L iz otopine.



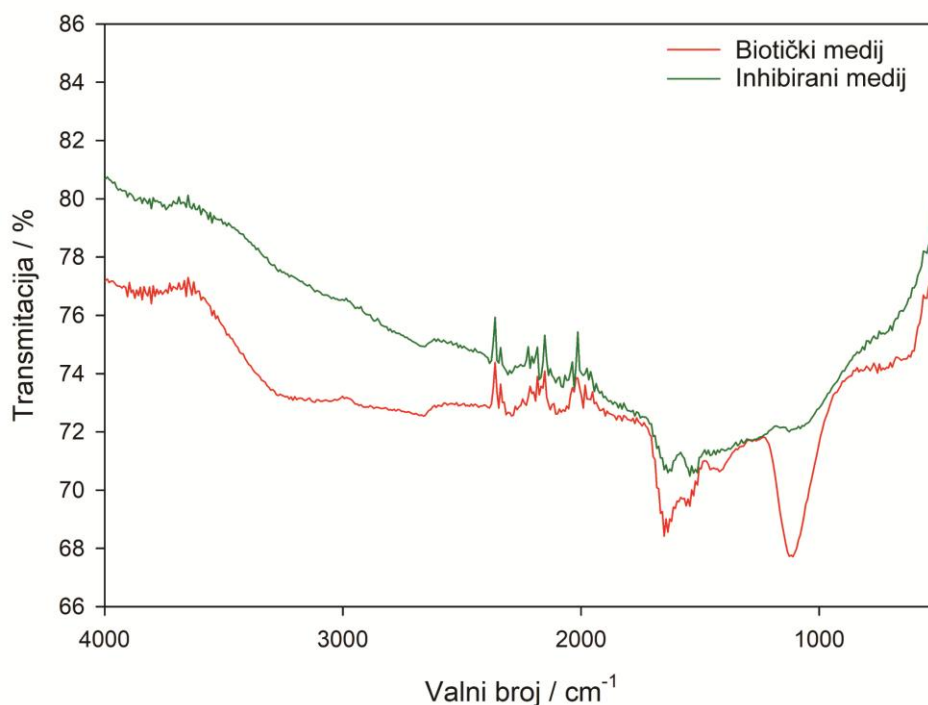
Slika 68. XPS dubinski profili raspodjele elemenata za elektrode od čelika 316L inkubirane u abiotičkom (a), biotičkom (b) i inhibiranom mediju (c).

Debljina sloja Cr/Fe-oksida uključujući površinski film nataložen iz otopine iznosila je:  $2,5 \pm 0,5$  nm za uzorak inkubiran u abiotičkom mediju,  $3,0 \pm 0,5$  nm, za uzorak inkubiran u biotičkom mediju, te  $4,0 \pm 0,5$  nm za uzorak inkubiran u inhibiranom mediju. Krivulje koncentracije Cr pokazuju obogaćenje kromom u odnosu na Fe krivulje, što upućuje na to da je oksidni sloj na svim uzorcima čelika 316L uglavnom  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  s primjesom Fe(II) i Fe(III) iona.

Usporedbom debljine oksida uočeno je da je najtanji oksidni film formiran na uzorku inkubiranom u abiotičkom mediju, dok je najdeblji oksidni sloj formiran na uzorku inkubiranom u inhibiranom mediju. Treba naglasiti da su razlike u debljini oksida između uzoraka vrlo male i da su na granici osjetljivosti primijenjene metode.

#### 4. 4. 3. 3. FTIR analiza

FTIR spektri površine čelika 316L snimljenih nakon 14 dana inkubacije radnih elektroda u biotičkom i inhibiranom mediju prikazani su na slici 69.



Slika 69. FTIR spektri površine čelika 316L koje su bile inkubirane u biotičkom i inhibiranom mediju u trajanju od 14 dana.

Vidljivo je da se na spektru elektroda od čelika 316L koje su bile inkubirane u biotičkom mediju javlja karakterističan široki pik povezan s vibracijama Fe–O i Fe–O–H veza (od 700 do 400  $\text{cm}^{-1}$ ) koje pripadaju željezovim(III) hidroksidima i oksihidroksidima [148]. Ovo je dodatno potkrijepljeno pojavom vrpci koje odgovaraju vibraciji –OH skupine koja pripada vibracijama molekula vode (3240  $\text{cm}^{-1}$ ) što upućuje na prisutnost Fe(III) oksihidroksida [143] na površini čelika 316L nakon inkubacije u biotičkom mediju. Na FTIR spektru elektroda inkubiranih u biotičkom mediju primjećuju se dva intenzivna, oštra pika oko 1600  $\text{cm}^{-1}$  i 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Navedeni pikovi pripisani su vibraciji karbonilne skupine i vibraciji istežanja hidroksilne skupine [136] čija je prisutnost na površini čelika 316L posljedica formiranja izvanstaničnih polimernih tvari odgovornih za komunikaciju i prehranu kolonije [2, 68, 73]. Pikovi vidljivi na valnim brojevima oko 1640  $\text{cm}^{-1}$  i 1520  $\text{cm}^{-1}$  na FTIR spektru elektroda od čelika 304 inkubiranih u inhibiranom mediju pripisani su frekvenciji asimetričnog  $\text{COO}^-$  istežanja i frekvenciji simetričnog  $\text{COO}^-$  istežanja [149].

Navedene vibracijske vrpce podudaraju se sa vibracijskim vrpčama primjećenim u FTIR spektru AAE (slika 13) što se može prpisati adsorpciji fenolnih kiselina prisutnih u ekstraktu na površinu tretirane legure tijekom inkubacije u inhibiranom mediju.

#### 4. 4. 3. 4. ICP-OES analiza

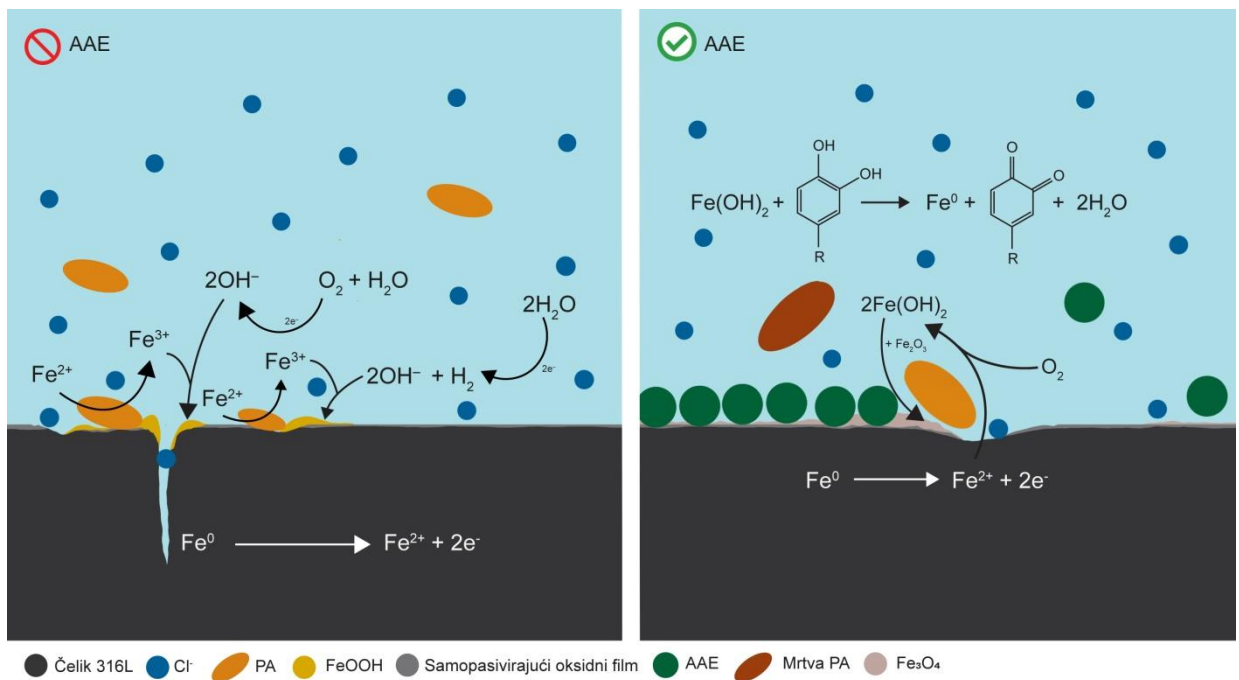
Koncentracije Fe, Cr, Mn, Mo, Ni, Mg i Na oslobođene nakon kratkih testova uranjanja tretiranih elektroda od čelika 316L određene su ICP-OES-om te su prikazane u tablici 34.

Tablica 34. Koncentracije elemenata oslobođenih nakon kratkih testova uranjanja tretiranih elektroda od čelika 316L izmjerenih pomoću ICP-OES.

Medij	Element ( $\mu\text{g L}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )						
	Fe	Cr	Mn	Mo	Ni	Mg	Na
Biotički	74,8±1,0	3,8±0,2	4,3±0,2	6,4±0,2	3,7±0,2	139,2±1,2	1313,5±94,2
Inhibirani	12,5±0,3	3,4±0,2	6,3±0,5	0,8±0,1	2,5±0,1	17,3±0,2	56,1±0,3

Kao što se vidi iz tablice 34, koncentracija željeza u otopini snizila se gotovo šest puta u prisutnosti *A. annua* ( $12,5 \mu\text{g L}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ) u usporedbi s elektrodama inkubiranih u biotičkom mediju ( $74,8 \mu\text{g L}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ). Koncentracija kroma ( $3,4 \mu\text{g L}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ) detektirana za inhibirani medij bila je nešto niža u usporedbi s  $3,8 \mu\text{g L}^{-1} \text{cm}^{-2}$  detektiranih za biotički medij. Sličan trend sniženja koncentracije uočen je i za druge legirajuće elemente poput Mo i Ni, međutim, nešto viša koncentracija Mn zabilježena je za elektrode inkubirane u inhibiranom mediju u usporedbi s biotičkim medijem. Koncentracija Mg i Na također je viša za elektrode inkubirane u biotičkom mediju, nego u inhibiranom mediju. Dobiveni rezultati upućuju na to da je dodatak *A. annua* biotičkom mediju inhibirao negativan utjecaj bakterije na stvaranje oksidnog filma čelika 316L u umjetnoj morskoj vodi.

Utjecaj ekstrakta *A. annua* na stvaranje oksidnog filma čelika 316L u umjetnoj morskoj vodi u prisutnosti bakterije *P. aeruginosa* ilustriran je na shemi 3.



Shema 3. Ilustracija utjecaja ekstrakta *A. annua* (AAE) na stvaranje oksidnog filma čelika 316L u umjetnoj morskoj vodi u prisutnosti bakterije *P. aeruginosa* (PA).

Prisutnost bakterije u umjetnoj morskoj vodi (shema 3) izazvala je oštećenja na površini čelika 316L u obliku točkaste korozije koja nisu u istoj mjeri primijećena za abiotički (slika 61) niti inhibirani medij (slika 63). Uzrok lokalizirane korozije čelika 316L u prisutnosti bakterije je uspostavljanje mikrogalvanskih članaka u kojima je elektrokemijska ravnoteža na površini elektroda bila kontrolirana anodnom parcijalnom reakcijom, što je rezultiralo ubrzanim lokaliziranim trošenjem metala (slika 62). Protok struje omogućen je zbog razlike potencijala na površinama elektroda koja je nastala uslijed formiranja biofilma s izvanstaničnim polimernim tvarima (slika 69). Ove biomolekule posjeduju veliku elektronegativnost zbog čega se mogu adsorbirati na površine čelika [73] i poboljšati strukturna svojstva biofilma [68, 128]. Međutim, ovaj polimerni film nema zaštitna svojstva, već sudjeluje u prijenosu elektrona između bakterijskih stanica i metala te u prisutnosti elektron akceptora može ubrzati koroziju čelika [2, 68].

Naprotiv, dodatak *A. annua* biotičkom mediju (shema 3) promijenio je elektrokemijsko ponašanje čelika 316L, gdje je analizom impedancijskih spektara (slika 57) utvrđeno da se elektrokemijska ravnoteža pomiče u smjeru nastanka zaštitnog filma,



čiji otpor doseže gotovo  $20,0 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (tablica 28). Primijećeno inhibitorno svojstvo pripisano je adsorpciji glavnih komponenti AAE (slika 13) koje su na površinu čelika 316L u umjetnoj morskoj vodi vezane Van der Waalsovima silama ( $\Delta G \approx -16,93 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Zbog adsorpcije fenolnih kiselina na površinu čelika 316L (slika 69), što se također prepoznaje po većem udjelu ugljika detektiranog na površini elektroda od čelika 316L inkubiranih u inhibiranom mediju u usporedbi s biotičkim medijem (tablica 33), samopasivirajući  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sloj ostaje zaštićen od agresivnog biotičkog medija. Navedeno se primjećuje i po većem omjeru Cr/Fe elemenata na površinama čelika 316L zabilježen za film formiran u inhibiranom mediju (tablica 33), te po smanjenju hrapavosti površine čelika 316L (tablica 28) inkubirane u inhibiranom mediju (slika 63) u usporedbi s biotičkim medijem (slika 62). Budući je samopasivirajući  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sloj u prisutnosti *A. annua* ostao zaštićen, te aktivnost bakterije inhibirana, količina oslobođenog Fe i drugih legirajućih elemenata (Cr, Ni, Mo) se tijekom kratkog testa uranjanja smanjuje u usporedbi s biotičkim medijem (tablica 34).

## 4. 5. Aluminij 5083

### 4. 5. 1. Metabolička aktivnost bakterije *P. aeruginosa*

Koncentracija otopljenog kisika u ispitivanom mediju prije i nakon 14 dana inkubacije radnih elektroda u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju prikazana je u tablici 35. Kako je vidljivo u tablici 35, početna koncentracija kisika u ispitivanom mediju prije inkubacije iznosila je  $5,53 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ . Nakon 14 dana inkubacije, koncentracija otopljenog kisika u biotičkom mediju snizila se na  $2,08 \pm 0,07 \text{ mg L}^{-1}$ , što je znatno niža koncentracija od one zabilježene u inhibiranom mediju ( $4,22 \pm 0,19 \text{ mg L}^{-1}$ ). Koncentracija otopljenog kisika, nakon 14 dana inkubacije elektroda u abiotičkom mediju iznosila je  $3,88 \pm 0,13 \text{ mg L}^{-1}$ . Prema rezultatima se može zaključiti kako je različita koncentracija otopljenog kisika u istraživanim medijima mogla utjecati na elektrokemijsku ravnotežu obnavljanja i rasta oksidnog filma.

Tablica 35. Koncentracija otopljenog kisika u ispitivanom mediju prije i nakon inkubacije radnih elektroda od Al 5083 u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju u trajanju od 14 dana, zabilježeno pri 30 °C.

medij	O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )
Prije inkubacije	5,53±0,01
Abiotički	3,88±0,13
Biotički	2,08±0,07
Inhibirani	4,22±0,19

pH vrijednost ASWB izmjerena je prije inkubacije radnih elektroda i iznosila je  $7,21 \pm 0,02$ . pH vrijednosti medija koje su izmjerene nakon inkubacije uzoraka Al 5083 u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju prikazane su u tablici 36. Prilikom rane faze inkubacije (3 i 7 dana) radnih elektroda u abiotičkom mediju, pH vrijednost medija ostaje unutar početne pH vrijednosti, dok je nakon 30 dana inkubacije zabilježen pad pH vrijednosti na 6,93. Nasuprot tomu, pH vrijednost biotičkog medija nakon 3 i 14 dana inkubacije opada s početne vrijednosti na  $6,81 \pm 0,09$  i  $6,27 \pm 0,08$ , redom. Za vrijeme 7

dana inkubacije aluminijske legure 5083 u inokuliranom bujonu morske vode, pH vrijednost medija ostaje približno jednaka početnoj vrijednosti, dok je nakon 30 dana inkubacije, pH vrijednost porasla na 7,53. U ovom pH području (6 – 8) moguća je pasivacija aluminijske legure, zbog formiranja tankog sloja oksida koji štiti metal od anodnog otapanja (Pourbaixov dijagram za sustav aluminij – voda, slika 6).

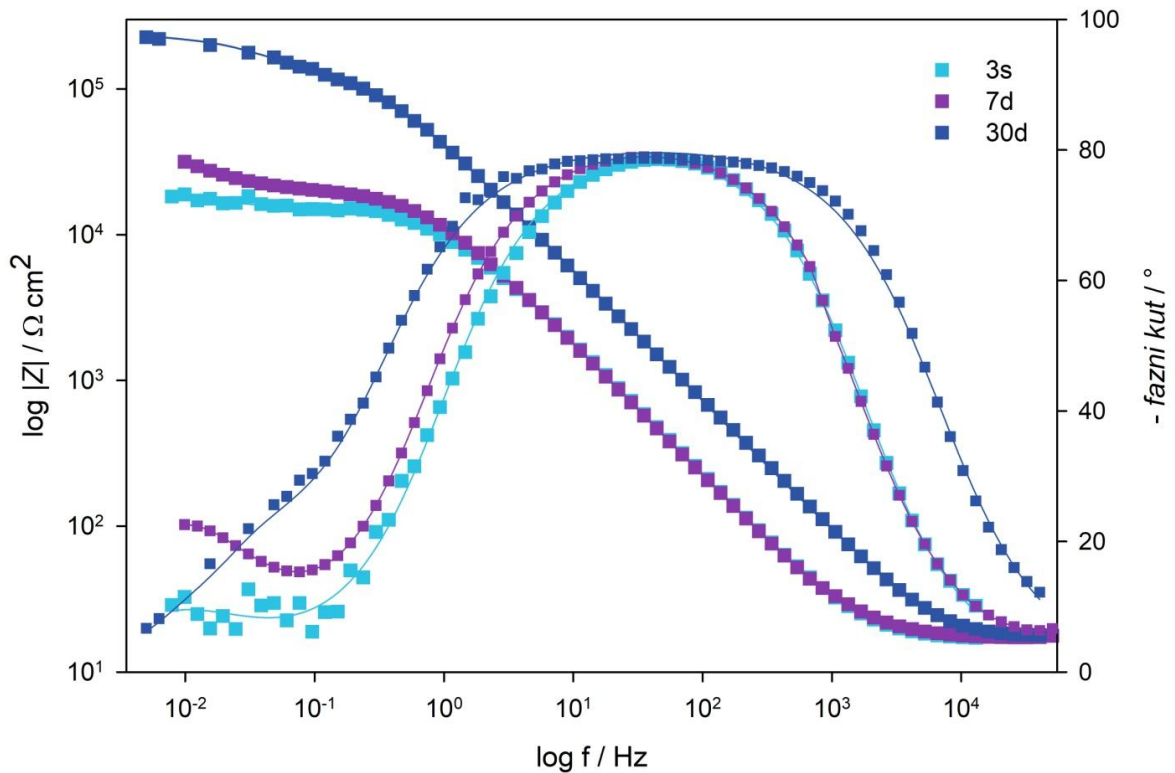
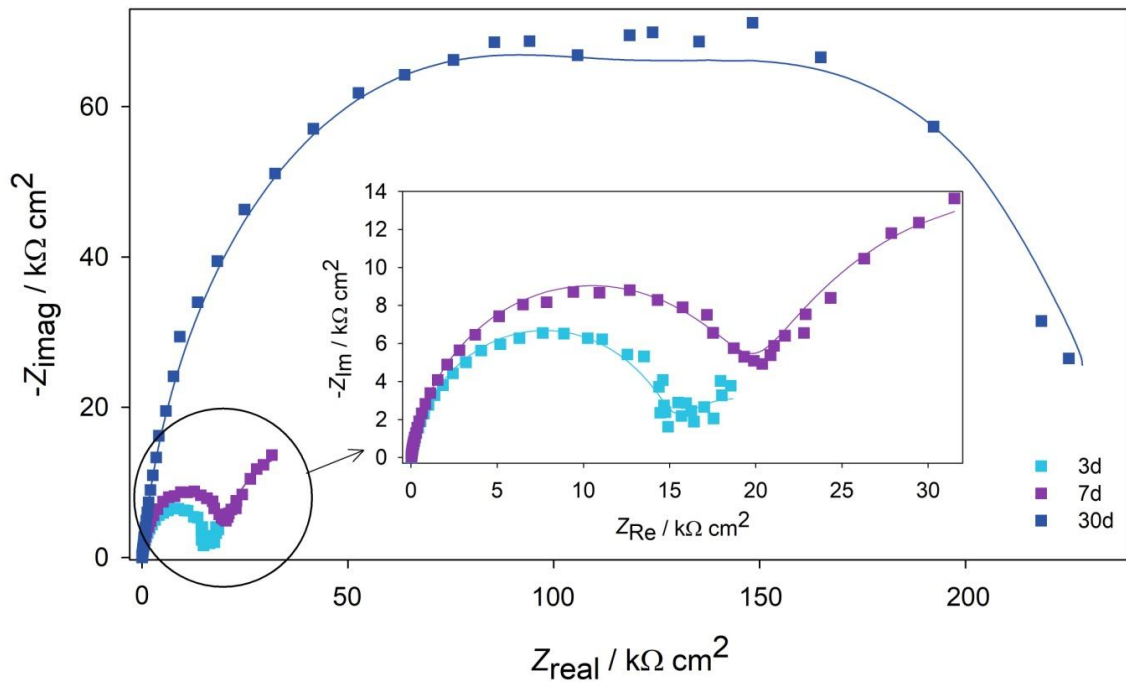
Tablica 36. pH vrijednosti medija nakon inkubacije radnih elektroda od Al 5083 u abiotički, biotički i inhibirani medij.

Vrijeme inkubacije (d)	medij		
	abiotički	biotički	inhibirani
3	7,01±0,05	6,81 ± 0,09	-
7	7,01 ± 0,04	7,18 ± 0,03	-
14	6,54 ± 0,11	6,27 ± 0,08	6,32 ± 0,12
30	6,93 ± 0,05	7,53 ± 0,05	-

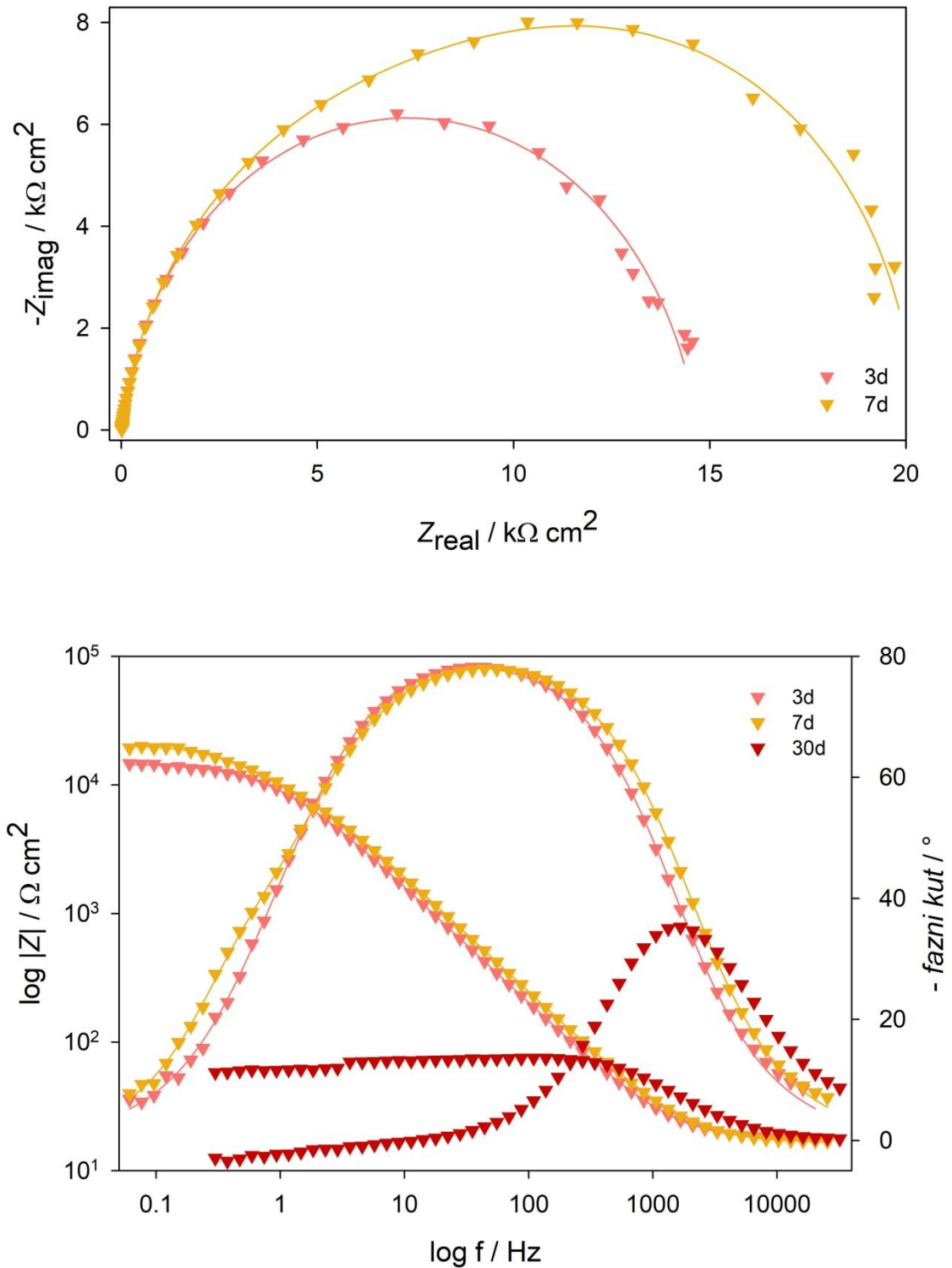
#### 4. 5. 2. Elektrokemijska mjerenja

##### 4. 5. 2. 1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

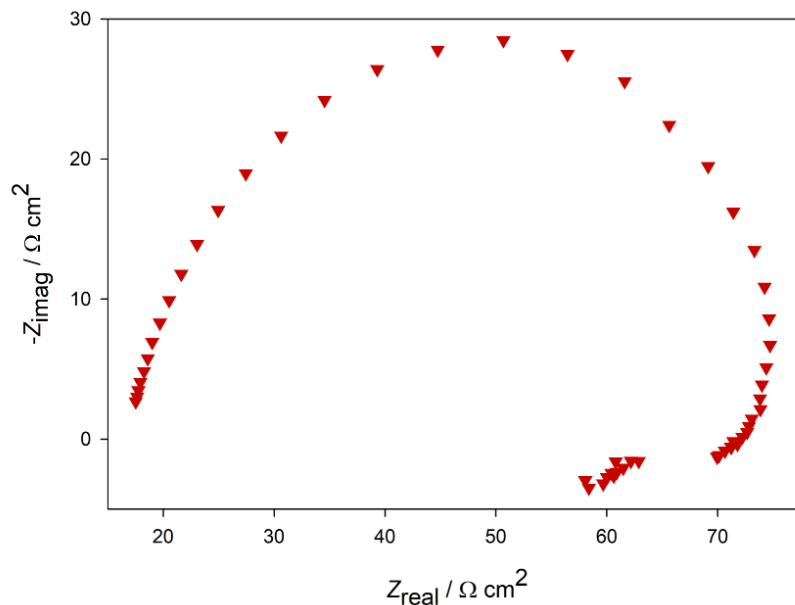
Elektrokemijski impedancijski spektri Al 5083 elektroda na potencijalu otvorenog kruga, u otopini umjetne morske vode nakon 3, 7 i 30 dana inkubacije u abiotičkom i biotičkom mediju prikazani su Nyquistovim i Bodeovim dijagramima na slikama 70-72. Vrijednosti  $E_{OCP}$  nakon inkubacije elektroda u abiotičkom mediju iznosile su:  $-0,796$  V za 3d,  $-0,811$  V za 7d i  $-0,931$  za 30 d. Nakon inkubacije radnih elektroda u biotičkom mediju, vrijednosti  $E_{OCP}$  iznosile su:  $-0,742$  V za 3d,  $-0,767$  V za 7d te  $-0,811$  V za 30 d.



Slika 70. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra snimljenog na elektrodi od Al 5083 legure u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u abiotičkom mediju. Linije prikazuju modelirane podatke.



Slika 71. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra snimljenog na elektrodi od Al 5083 legure u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u biotičkom mediju. Linije prikazuju modelirane podatke.

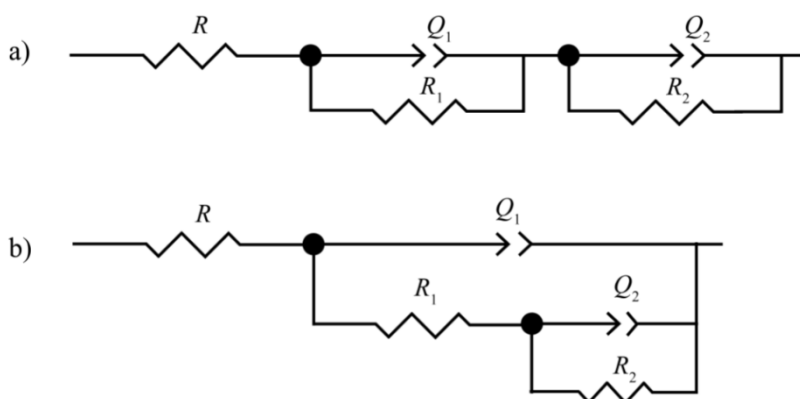


Slika 72. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra snimljenog na elektrodi od Al 5083 legure u otopini umjetne morske vode nakon 30 dana inkubacije u biotičkom mediju.

U području niskih frekvencija, najveća impedancija zabilježena je za Al 5083 inkubiran u abiotičkom mediju 30 dana (slika 70), dok su vrlo niske vrijednosti zabilježene za uzorke izložene bakterijama. Maksimum faznog kuta od gotovo  $-80^\circ$ , postignut je u području srednjih frekvencija za sve ispitivane medije, osim za 30 dana inkubacije u biotičkom mediju, gdje je maksimum faznog kuta od  $-30^\circ$  postignut oko 5 kHz. Kao što je vidljivo iz Nyquistovih dijagrama, najveća ukupna impedancija sustava zabilježena je za Al 5083 inkubiran u abiotičkom mediju u trajanju od 30 dana (slika 70). S povećanjem vremena inkubacije u abiotičkom mediju povećava se i radijus kapacitivne petlje, gdje je nakon 30 dana inkubacije Al 5083 u abiotičkom mediju spektar predstavljen s dvije preklapajuće kapacitivne petlje (polukruga).

Naprotiv, dodatak bakterije PA u umjetnu morsku vodu dovelo je do smanjenja ukupne impedancije sustava (slika 71) u usporedbi s podacima prikupljenim u abiotičkom mediju (slika 70). Loše stanje i stabilnost površinskog filma koji je formiran na površini Al 5083 za vrijeme 30 dana inkubacije u biotičkom mediju potvrđen je dobivenim spektrom prikazanim na slici 72, gdje ukupna impedancija sustava ne prelazi vrijednost od  $75 \Omega \text{ cm}^2$ . Eksperimentalni podaci usklađeni su s ekvivalentnim električnim krugovima (EEK) prikazanim na slici 73, dok su vrijednosti pripisanih EEK prikazane u tablici 37. Impedancijski spektri Al 5083 legure koja je bila inkubirana u abiotičkom i biotičkom mediju u trajanju od 3 i 7 dana usklađeni su sa EEK  $[R(R_1Q_1)(R_2Q_2)]$  (slika 73a), dok su

spektri Al 5083 legura inkubiranih u abiotičkom mediju u trajanju od 30 dana usklađeni s EEK [ $R(Q_1[R_1(R_2Q_2)])$ ] (slika 73b). Vremenska konstanta,  $\tau_2$  u području  $f < 1$  Hz rezultat je oksidacije aluminija na međufaznoj granici elektroda/elektrolit, dok vremenska konstanta u području  $f > 1$  Hz,  $\tau_1$  opisuje otpor putovanju iona kroz površinski film. Tako u pripisanim EEK,  $R_1$  i  $Q_1$ , predstavljaju otpor i kapacitet filma formiranog u abiotičkom mediju, odnosno biotičkom mediju,  $R_2$  predstavlja otpor prijenosu naboja,  $Q_2$  kapacitet električnog dvosloja, dok  $R$  predstavlja omski otpor elektrolita [71, 129] te za sva mjerenja iznosi  $16,2 \Omega \text{ cm}^2$ .



Slika 73. Ekvivalentni električni krugovi korišteni u modeliranju impedancijskih spektara prikazanih na slikama 70-71, 74.

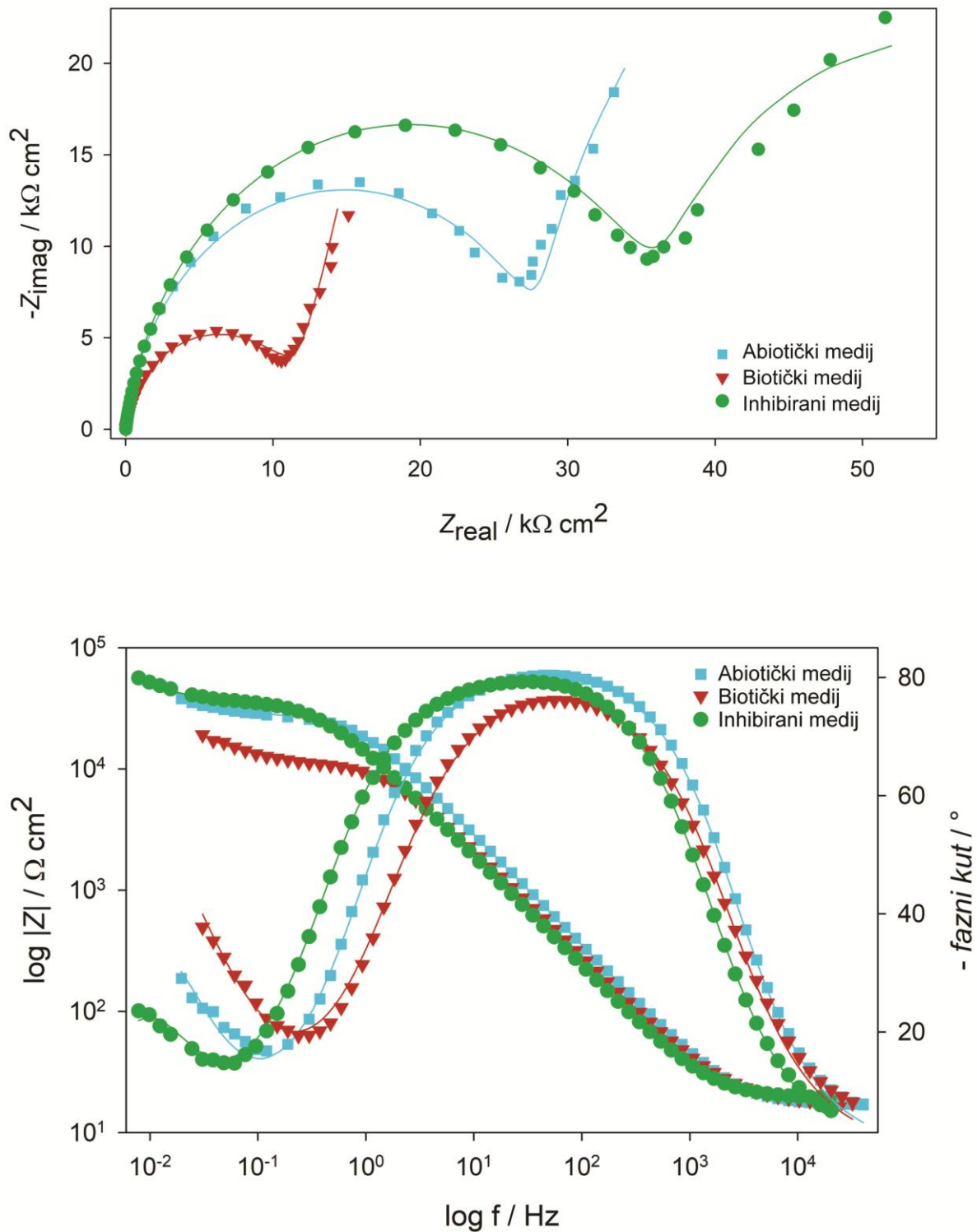
Tablica 37. Vrijednosti elemenata EEK dobivene analizom impedancijskih spektara elektrode od Al 5083 legure sa slika 70 i 71.

Medij	$t$	$R_1$	$Q_1 \times 10^5$	$n_1$	$R_2$	$Q_2 \times 10^5$	$n_2$
	d	$\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$		$\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	
Abiotički	3	4,20	158,47	0,802	14,80	1,28	0,910
	7	11,76	46,16	0,855	20,02	1,06	0,913
	30	107,99	0,43	0,897	121,10	4,61	0,880
Biotički	3	2,76	4,95	0,990	11,53	1,90	0,893
	7	7,49	4,38	0,907	12,34	1,50	0,894

Naime, tijekom inkubacije Al 5083 legura u abiotičkom mediju, s povećanjem vremena izloženosti umjetnoj morskoj vodi, zajedno s n vrijednostima, povećavaju se i vrijednosti otpora filma,  $R_1$  i otpora prijenosu naboja,  $R_2$  (tablica 37) što upućuje na dobra svojstva filma formiranog u umjetnoj morskoj vodi, čija se heterogena svojstva vremenom smanjuju. Međutim, otpor površinskog filma Al 5083 legure formiranog u prisustvu bakterije *P. aeruginosa* ( $2,8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  za 3d,  $7,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  za 7d, tablica 37), niži je od vrijednosti zabilježenih u abiotičkom mediju za isti period izlaganja ( $4,2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  za 3d;  $11,8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  za 7d, tablica 37). Štoviše, vrijednosti otporu prijenosa naboja, tijekom 3 i 7 dana inkubacije u biotičkom mediju ne prelaze vrijednost od oko  $12,3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , dok se u abiotičkom mediju  $R_2$  vrijednost, nakon 7 dana inkubacije, povisila sa  $14,8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (3d) na  $20,2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (tablica 37). Konačno, nakon 30 dana inkubacije u abiotičkom mediju, otpor površinskog filma i otpor prijenosu naboja dosežu maksimalnu vrijednost ( $R_1 = 107,9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ,  $R_2 = 121,1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ). Nasuprot tomu, u prisutnosti bakterije, površinski film tijekom istog vremenskog perioda nema zaštitna svojstva (slika 72), vjerojatno zbog formiranja biofilma koji je ubrzao katodne i anodne reakcije na površini Al 5083 legure.

Utjecaj AAE na formiranje oksidnog filma elektrode od Al 5083 legure u umjetnoj morskoj vodi u prisutnosti bakterije predočen je Nyquistovim i Bodeovim dijagramima na slici 74. Vrijednosti  $E_{\text{OCP}}$  izmjerene nakon inkubacije elektroda u abiotičkom i biotičkom mediju iznosile su  $-0,770 \text{ V}$  i  $-0,827 \text{ V}$ , te  $-0,742 \text{ V}$  za inhibirani medij. Impedancijski spektar Al 5083 legure koja je 14 dana bila inkubirana u inhibiranom mediju usklađen je s EEK  $[R(R_1Q_1)(R_2Q_2)]$  (Slika 73a), dok su spektri Al 5083 legura inkubiranih u abiotičkom i biotičkom mediju usklađeni s EEK  $[R(Q_1[R_1(R_2Q_2)])]$  (Slika 73b). U pripisanim EEK,  $R_1$  i  $Q_1$ , predstavljaju otpor i kapacitet filma koji je formiran na površini Al 5083 legure u ispitivanim uvjetima, dok je druga vremenska konstanta za sve predočene impedancijske spektre i u ovom slučaju povezana s oksidacijom aluminijske na međufaznoj granici elektroda/elektrolit, stoga  $R_2$  i  $Q_2$  redom predstavljaju otpor prijenosu naboja i kapacitet električnog dvosloja. Vrijednosti ostalih elemenata EEK prikazane su u tablici 38.





Slika 74. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra snimljenog na elektrodi od Al 5083 legure u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju u trajanju od 14 dana. Linije prikazuju modelirane podatke.

Impedancijski spektri dobiveni nakon inkubacije radnih elektroda tijekom 14 dana u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju, potvrdili su dobra svojstva filma formiranog uz dodatak AAE, pri čemu je najveći radijus kapacitivnog polukruga zabilježen za inhibirani medij (Slika 74). Štoviše, u području niskih frekvencija, najviša impedancija sustava primijećena je za inhibirani medij.

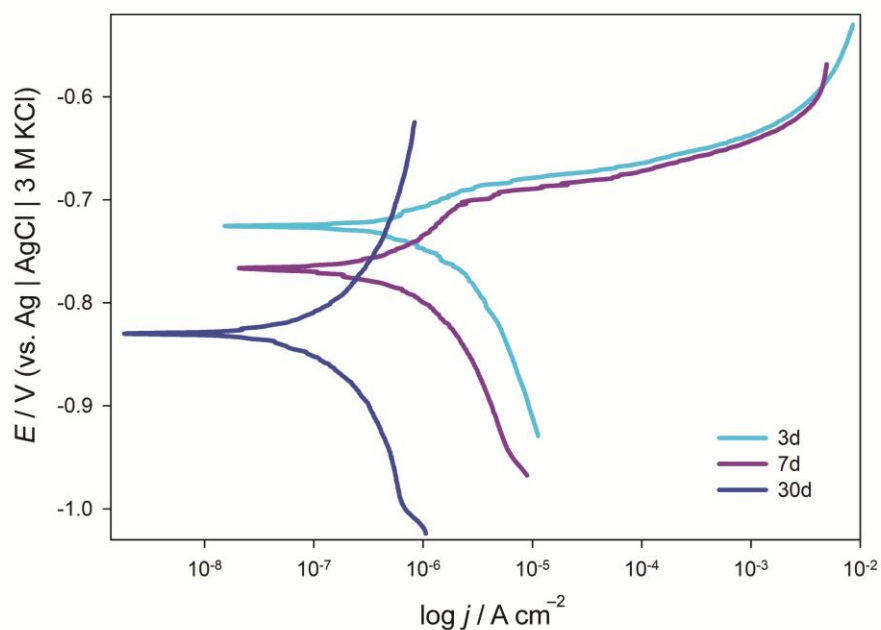
Tablica 38. Vrijednosti elemenata EEK dobiveni analizom impedancijskih spektara elektrode od Al 5083 legure sa slike 74.

Medij	$R_1$	$Q_1 \times 10^5$	$n_1$	$R_2$	$Q_2 \times 10^5$	$n_2$
	$\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$		$\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	
Abiotički	10,19	0,75	0,922	23,33	35,11	0,935
Biotički	2,03	1,13	0,892	10,05	31,59	0,832
Inhibirani	25,77	1,21	0,909	26,54	73,08	0,939

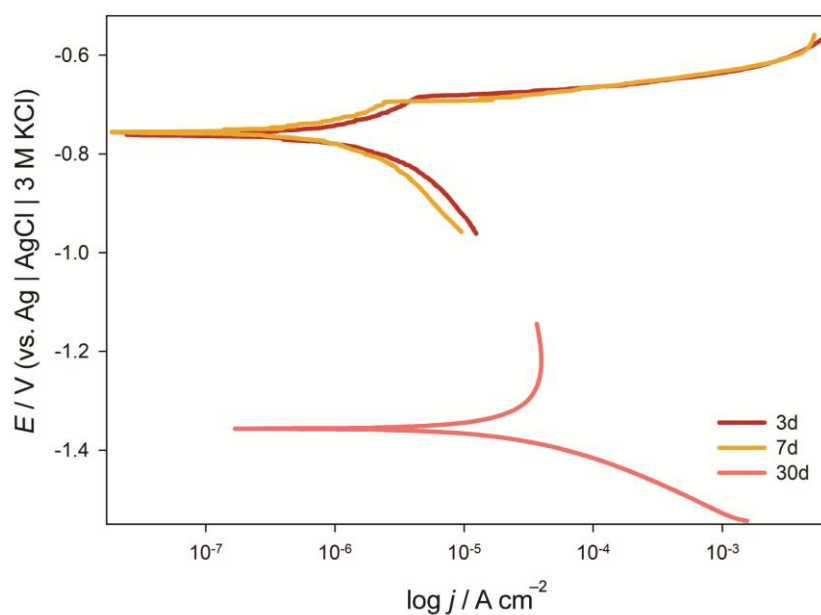
Dodatak ekstrakta *A. annua* (AAE) u biotički medij rezultira formiranjem površinskog filma s  $R_1 = 25,77 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (tablica 38) koji udvostručuje otpor prijenosu naboja ( $R_2 = 26,54 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ) u usporedbi s  $R_2 = 10,05 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  za biotički medij (tablica 38). Navedeno se može pripisati formiranju  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kao i adsorpciji glavnih komponenti AAE, poput klorogenske i kafeinske kiseline (slika 12) na površinu Al 5083 legure, što otežava prijenos naboja od elektrode prema elektrolitu.

#### 4. 5. 2. 2. Potenciodinamička polarizacija

Polarizacijske krivulje snimljene na elektrodama od aluminijske legure 5083 u otopini umjetne morske vode nakon inkubacije u abiotičkom i biotičkom mediju u različitom vremenskom periodu prikazane su na slikama 75 i 76, redom. Korozijski parametri dobiveni na temelju eksperimentalnih rezultata sa slike 75 i 76. prikazani u tablici 39.



Slika 75. Polarizacijske krivulje snimljene na Al 5083 u otopini umjetne morske vode, nakon inkubacije u abiotičkom mediju s brzinom promjene potencijala od  $v = 0,5\text{ mV s}^{-1}$ .



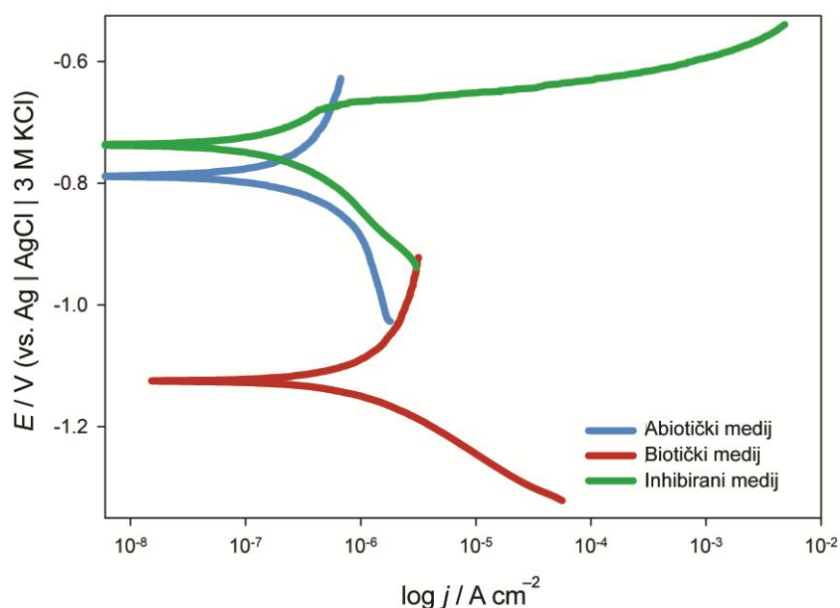
Slika 76. Polarizacijske krivulje snimljene na Al 5083 u otopini umjetne morske vode, nakon inkubacije u biotičkom mediju s brzinom promjene potencijala od  $v = 0,5\text{ mV s}^{-1}$ .

Tablica 39. Vrijednosti korozijskih parametara za aluminijevu leguru 5083 u otopini umjetne morske vode, nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju dobivene analizom eksperimentalnih rezultata sa slika 75 i 76.

Medij	$t$	$b_a$	$-b_c$	$E_{kor}$	$j_{kor}$	$r$
	d	V dec <sup>-1</sup>	V dec <sup>-1</sup>	V	μA cm <sup>-2</sup>	μg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
Abiotički	3	0,072	0,049	-0,725	0,489	0,310
	7	0,117	0,099	-0,766	0,535	0,339
	30	0,145	0,136	-0,830	0,102	0,065
Biotički	3	0,100	0,097	-0,760	0,880	0,558
	7	0,189	0,143	-0,755	1,093	0,693
	30	0,066	0,138	-1,356	13,123	8,320

U abiotičkom mediju, tijekom vremena, brzina korozije legure Al 5083 se smanjuje, što nije bio slučaj za biotički medij, gdje se brzina korozije tijekom vremena znatno povećava (tablica 39). Rezultati potenciodinamičke polarizacije jasno ukazuju da je dodatak bakterije u umjetnu morsku vodu ubrzao procese korozije na površini Al legure 5083, što je u skladu s rezultatima EIS mjerenja.

Na slici 77 predočene su polarizacijske krivulje snimljene na elektrodi od aluminijeve legure 5083 u otopini umjetne morske vode nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju. Korozijski parametri dobiveni na temelju eksperimentalnih rezultata sa slike 77 prikazani su u tablici 75 zajedno s inhibicijskom djelatnošću AAE dodanog u korozivni medij izračunatoj uz pomoć jednadžbi 3.6 i 3.7.



Slika 77. Polarizacijske krivulje snimljene na aluminijevoj leguri 5083 u otopini umjetne morske vode, nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju s brzinom promjene potencijala od  $v = 0,5\text{ mV s}^{-1}$ .

Tablica 40. Vrijednosti korozivskih parametara za aluminijevu leguru 5083 u otopini umjetne morske vode, nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju dobivene analizom eksperimentalnih rezultata sa slike 77.

Medij	$b_a$	$-b_c$	$E_{kor}$	$j_{kor}$	$IE$
	V dec <sup>-1</sup>	V dec <sup>-1</sup>	V	$\mu\text{A cm}^{-2}$	%
Abiotički	0,172	0,266	-0,788	0,249	–
Biotički	0,127	0,083	-1,125	0,552	–
Inhibirani	0,091	0,085	-0,737	0,112	79,71

Kako je vidljivo na slici 77, dodatak ekstrakta *Artemisia annua* (AAE) u biotički medij, rezultirao je pomakom korozivskog potencijala  $E_{kor}$  prema pozitivnijim vrijednostima te smanjenjem gustoće struje anodnih i katodnih reakcija u usporedbi s biotičkim medijem. Najmanja vrijednost gustoće korozivske struje od  $0,112\ \mu\text{A/cm}^2$  zabilježena je za inhibirani medij, što je dva puta niže od vrijednosti gustoće korozivske struje Al 5083 nakon inkubacije u abiotičkom mediju ( $0,249\ \mu\text{A/cm}^2$ ). Najviša vrijednost gustoće korozivske struje ( $0,552\ \mu\text{A/cm}^2$ ) zabilježena je nakon 14 dana inkubacije radnih

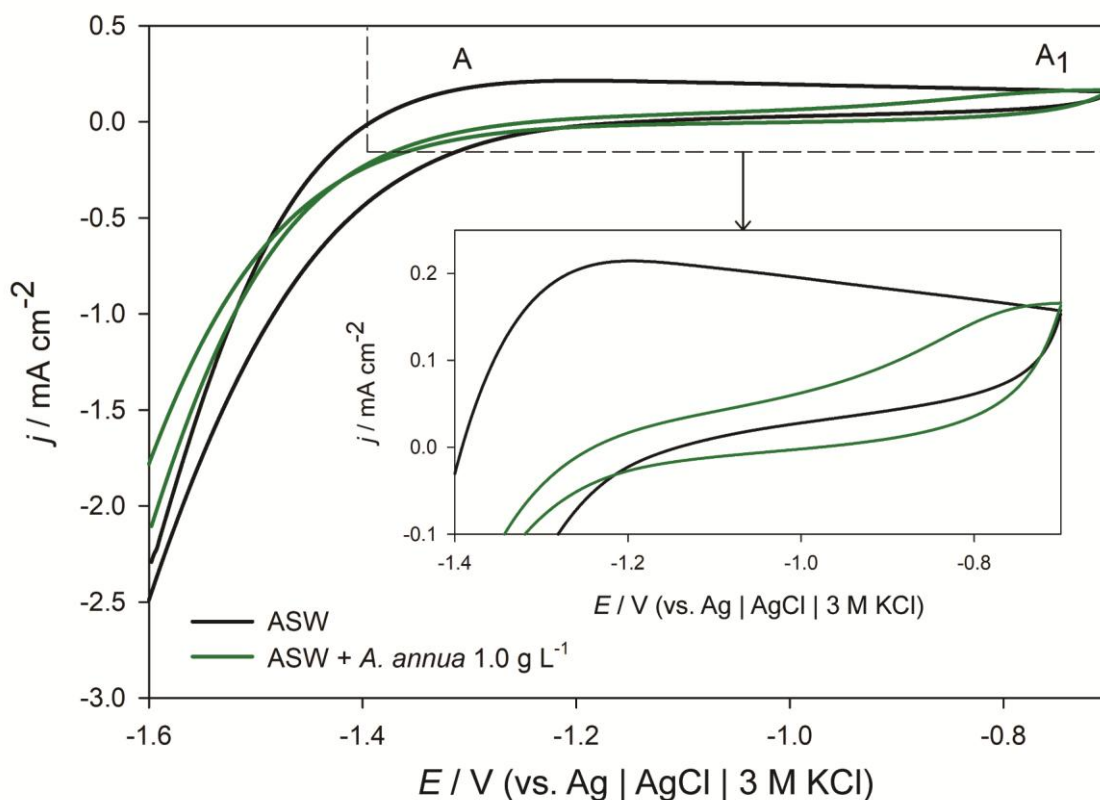
elektroda u biotičkom mediju. Efikasnost inhibitora izračunata prema jednadžbi 3.7. iznosila je gotovo 80% (tablica 40).

#### 4. 5. 2. 3. *Mehanizam adsorpcije biljnog ekstrakta*

Djelotvornost ekstrakta *Artemisia annua* L. (AAE) kao inhibitora korozije legure aluminijska 5083 u umjetnoj morskoj vodi bez prisutnosti bakterije dodatno je ispitano CV, EIS i PP mjerenjima bez i sa dodatkom različitih koncentracija slatkog pelina.

##### 4. 5. 2. 3. 1. *Ciklička voltametrij*

Elektrokemijsko ponašanje Al 5083 u otopini umjetne morske vode bez i s prisustvom inhibitora (koncentracija  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) prikazano je cikličkim voltamogramima (slika 78) snimljenim između potencijala katodne granice  $E_{k.g.} = -1,6 \text{ V}$  i potencijala anodne granice  $E_{a.g.} = -0,7 \text{ V}$  uz brzinu promjene potencijala od  $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ .



Slika 78. Ciklički voltamogrami snimljeni na Al 5083 u umjetnoj morskoj vodi (ASW), bez i s dodatkom inhibitora, koncentracije  $1 \text{ g L}^{-1}$  (označeno na slici) s brzinom promjene potencijala od  $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ .

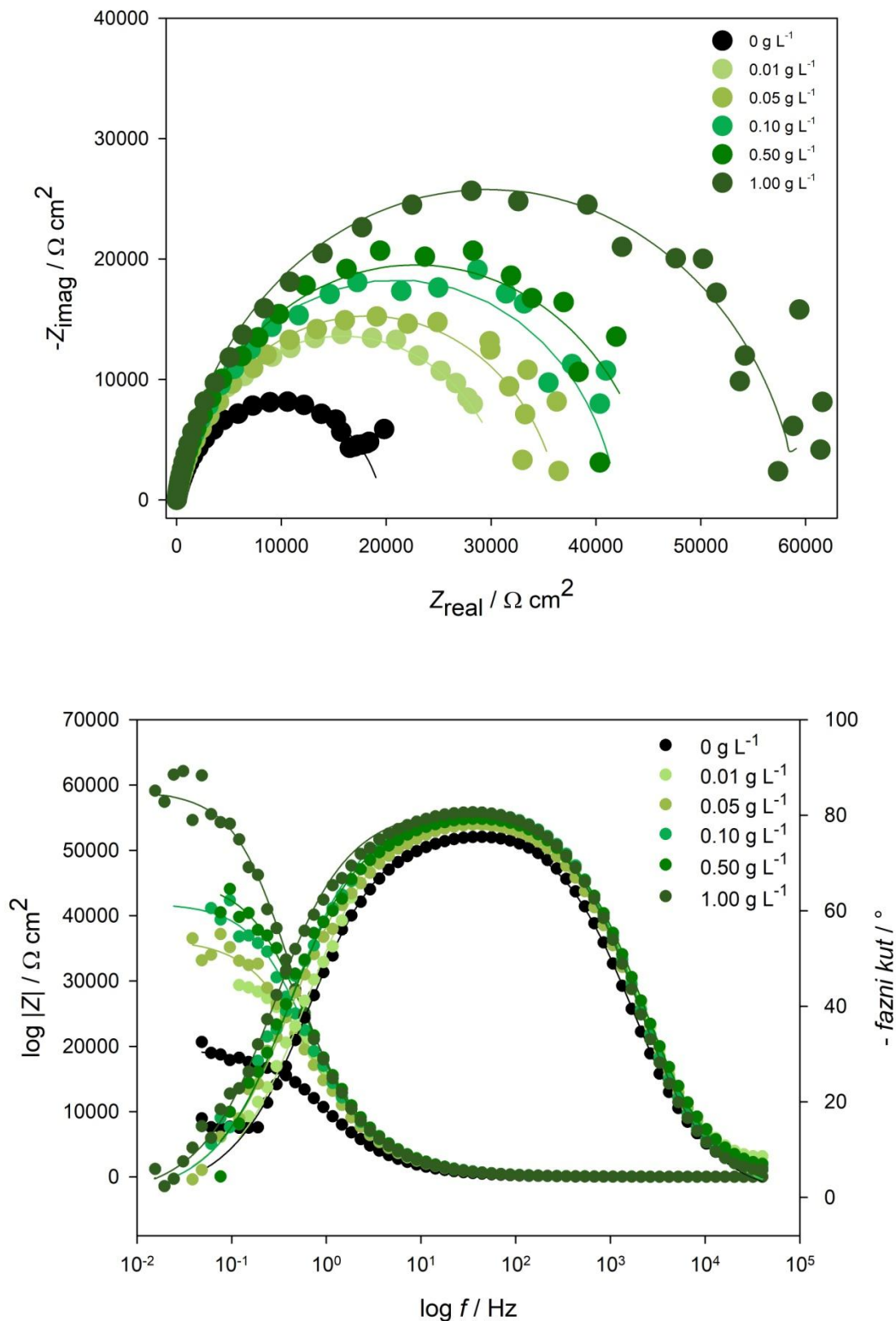
Polarizacijom elektrode pri brzini promjene potencijala od  $30 \text{ mV s}^{-1}$ , na anodnom dijelu voltamograma Al 5083 legure snimljenog u umjetnoj morskoj vodi (slika 78) uočava se jedan oksidacijski vrh ( $A_1$ ) na oko  $-1,30 \text{ V}$ , što se može povezati s akumulacijom aniona i kationa na sučelju elektroda/elektrolit, koji još uvijek nemaju dovoljnu jakost električnog polja za gibanje. Ova početna faza, odnosno "vrijeme inkubacije" prethodi rastu oksidnog filma Al legura [140]. Akumulacija Al(III) iona na površini elektrode praćena je strujnim platom koji je dosegnut oko  $-1,10 \text{ V}$  i odgovara rastu površinskog filma s konstantnim električnim poljem [140, 141].

Naprotiv, dodatak AAE otopini ASW (slika 78) doveo je do pada gustoće anodne struje ( $j$ ) koje odgovara akumulaciji Al(III) iona na sučelju elektroda/elektrolit ( $A_1$ ). Nakon dodatka slatkog pelina ( $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ), između  $-1,00 \text{ V}$  i  $-0,70 \text{ V}$  uočen je anodni strujni vrh ( $A_2$ ) koji odgovara formiranju  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . U povratnom dijelu cikličkog voltamograma nije zabilježen niti jedan redukcijski strujni vrh, što upućuje na zaključak da je formirani film na površini elektrode vrlo stabilan [124, 140, 141]. Ukupni naboj utrošen u procesima oksidacije,  $Q_A$  je s dodatkom AAE snižen (slika 78). Količina naboja od  $36,4 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$  odgovara filmu debljine  $0,99 \text{ nm}$  (ASW), dok količina naboja od  $7,8 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$  odgovara filmu debljine  $0,21 \text{ nm}$  (s dodatkom AAE). Dobivena debljina oksidnog filma na Al 5083 formiranog u umjetnoj morskoj vodi bez i s dodatkom *A. annua* od nekoliko nanometara, što je u skladu s literaturom [6, 10, 41]. Djelotvornost AAE kao inhibitora korozije Al 5083 u umjetnoj morskoj vodi izračunata iz CV podataka iznosila je  $78,6\%$ .

#### 4. 5. 2. 3. 2. *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija*

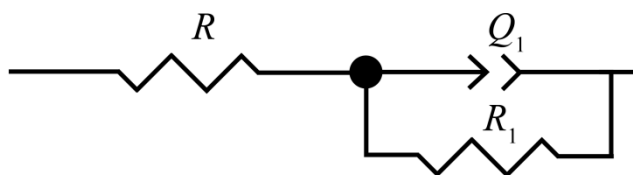
Spektri impedancije elektrode od Al 5083 snimljeni na potencijalu otvorenog kruga  $E_{\text{OCP}}$ , predstavljeni su Nyquistovim i Bodeovim dijagramima na slici 79. Vrijednost  $E_{\text{OCP}}$  za čisti elektrolit iznosila je  $-0,743 \text{ V}$ , dok su uz dodatak *A. annua* zabilježene sljedeće vrijednosti:  $-0,717 \text{ V}$  za  $0,01 \text{ g L}^{-1}$ ,  $-0,727 \text{ V}$  za  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ ,  $-0,738 \text{ V}$  za  $0,10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $-0,717 \text{ V}$  za  $0,50 \text{ g L}^{-1}$ ,  $-0,733 \text{ V}$  za  $1,00 \text{ g L}^{-1}$ .

Eksperimentalni podaci usklađeni su s ekvivalentnim električnim krugom (EEK) prikazanim na slici 80. U prikazanim EEK,  $R$  predstavlja otpor elektrolita koji je za sva mjerenja iznosio  $19,3 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ , dok  $R_1$  i  $Q_1$  predstavljaju otpor prijenosu naboja na međufaznoj granici elektroda/elektrolit i kapacitet električnog dvosloja. Vrijednosti EEK prikazane su u tablici 41.



Slika 79. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra snimljenog na elektrodi od 5083 u umjetnoj morskoj vodi, bez i s dodatkom različitih koncentracija slatkog pelina (označeno na slici). Simboli prikazuju eksperimentalne, a linije modelirane podatke.





Slika 80. Ekvivalentni električni krug korišten u modeliranju impedancijskih spektara prikazanih na slici 79.

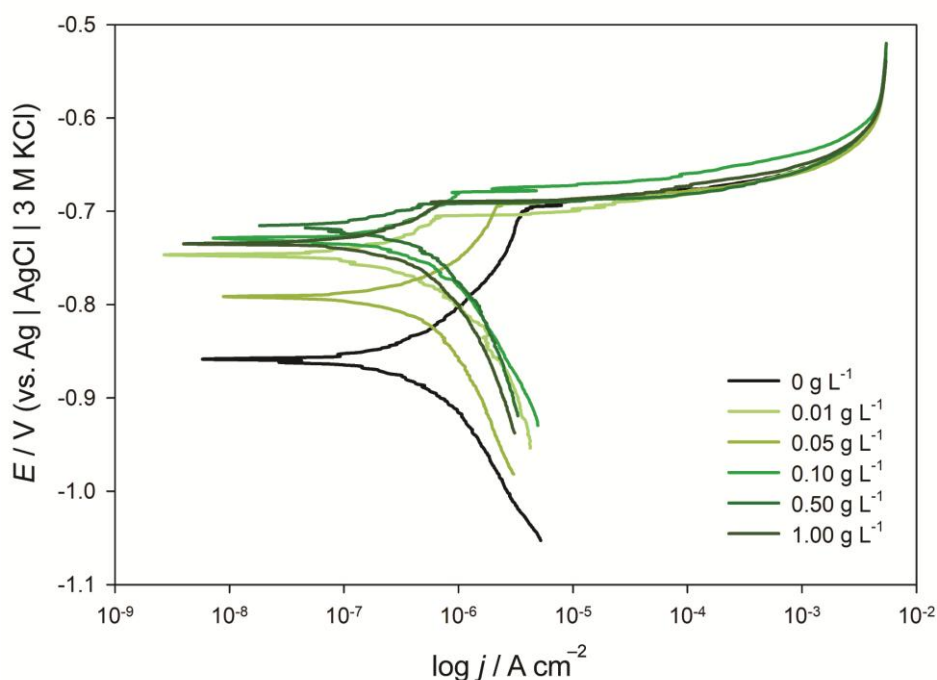
Tablica 41. Vrijednosti elemenata kruga dobivene analizom impedancijskog spektra elektrode od Al legure 5083 sa slike 79.

$\gamma$ $\text{g L}^{-1}$	$R_1$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Q_1 \times 10^6$ $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_1$	$\theta$	$\frac{IE}{\%}$
0	19,53	14,9	0,879	–	–
0,01	31,59	9,4	0,905	0,382	38,2
0,05	36,47	11,4	0,887	0,464	46,4
0,10	41,97	9,9	0,912	0,534	53,4
0,50	45,57	9,3	0,902	0,571	57,1
1,00	59,29	9,9	0,912	0,670	67,0

Nyquistovi dijagrami impedancijskih spektara snimljeni nakon 1 sata uranjanja uzoraka Al 5083 u ASW bez i s dodatkom AAE pokazuju jasno definiranu kapacitivnu petlju. Evidentno je da s povećanjem koncentracije AAE raste i polumjer kapacitivnog polukruga (slika 79), što ukazuje na povećanje otpora prijenosu naboja na međufaznoj granici Al 5083/elektrolit (tablica 41). Sudeći prema krivulji faznog kuta i eksponentu  $n_1$  (tablica 41) film u prisutnosti AAE pokazuje bolja dielektrična svojstva.

#### 4. 5. 2. 3. 3. Potenciodinamička polarizacija

Na slici 81 predočene su polarizacijske krivulje snimljene na elektrodi od aluminijske legure 5083 u otopini umjetne morske vode, bez i sa dodatkom različitih koncentracija slatkog pelina (označeno na slici). Korozijski parametri dobiveni na temelju eksperimentalni rezultata sa slike 81 prikazani su u tablici 42.



Slika 81. Polarizacijske krivulje snimljene na elektrodi od Al legure 5083 u otopini umjetne morske vode bez i sa dodatkom različitih koncentracija ekstrakta *A. annua* (označeno na slici) s brzinom promjene potencijala od  $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

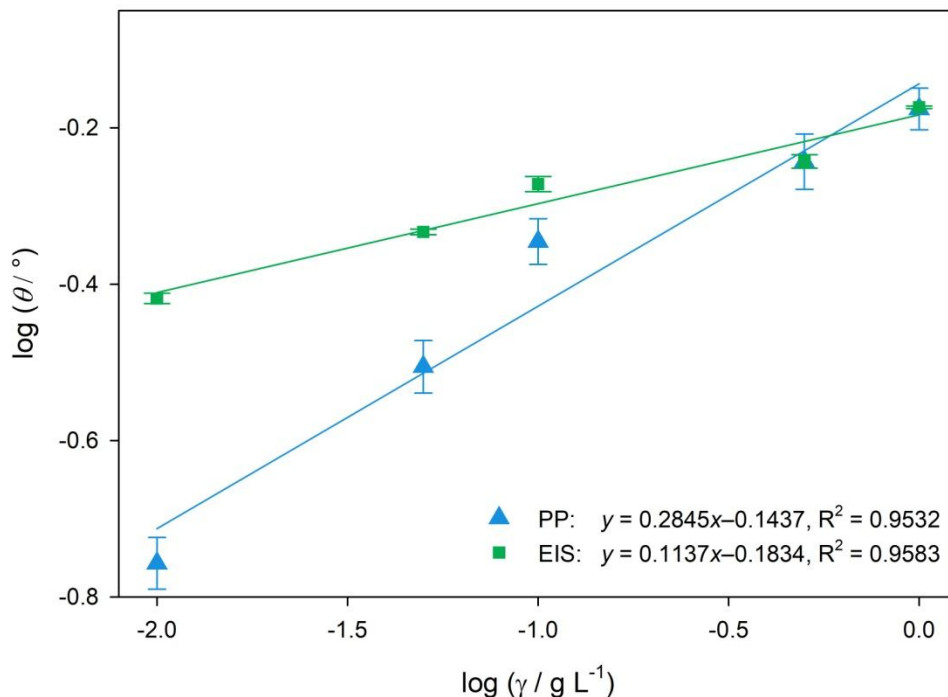
Tablica 42. Vrijednosti korozivskih parametara za Al 5083 u otopini umjetne morske vode bez i sa dodatkom različitih koncentracija slatkog pelina dobivene analizom eksperimentalnih rezultata sa slike 81.

$\gamma$ $\text{g L}^{-1}$	$b_a$ $\text{V dec}^{-1}$	$-b_c$ $\text{V dec}^{-1}$	$E_{\text{kor}}$ $\text{V}$	$j_{\text{kor}}$ $\mu\text{A cm}^{-2}$	$\theta$	$\eta$ $\%$
0	0,197	0,238	-0,859	0,673	–	–
0,01	0,167	0,228	-0,735	0,556	0,175	17,5
0,05	0,141	0,171	-0,800	0,463	0,312	31,2
0,10	0,107	0,124	-0,727	0,369	0,451	45,1
0,50	0,081	0,145	-0,716	0,289	0,571	57,1
1,00	0,077	0,102	-0,735	0,224	0,667	66,7

Dobiveni korozivski parametri na elektrodi od Al 5083 (tablica 42) pokazuju smanjenje  $j_{\text{kor}}$  u umjetnoj morskoj vodi s povećanjem koncentracije inhibitora. Vrijednosti korozivskog potencijala  $E_{\text{kor}}$  pomiču se prema pozitivnijim vrijednostima. Povećanjem koncentracije AAE, vrijednosti katodnih i anodnih Tafelovih nagiba se smanjuju.

Maksimum djelotvornosti inhibitora od gotovo 67% postignut je pri dodatku najviše koncentracije AAE ( $1,00 \text{ g L}^{-1}$ ). Iz navedenih polarizacijskih istraživanja, jasno je vidljivo da se polifenoli iz ekstrakta slatkog pelina ponašaju kao anodni inhibitor korozije Al 5083 u istraživanim uvjetima.

Prekrivenost površine legure Al 5083 ekstraktom slatkog pelina koja je izračunata iz EIS i PP rezultata koristeći jednadžbe 3.6 i 3.7, dalje je upotrijebljena u evaluaciji adsorpcijskog mehanizma ekstrakta na površinu ispitivane elektrode u umjetnoj morskoj vodi. Nakon grafičkog testiranja različitih izotermi, linearna korelacija postignuta je pomoću Freundlichove adsorpcijske izoterme (slika 82).



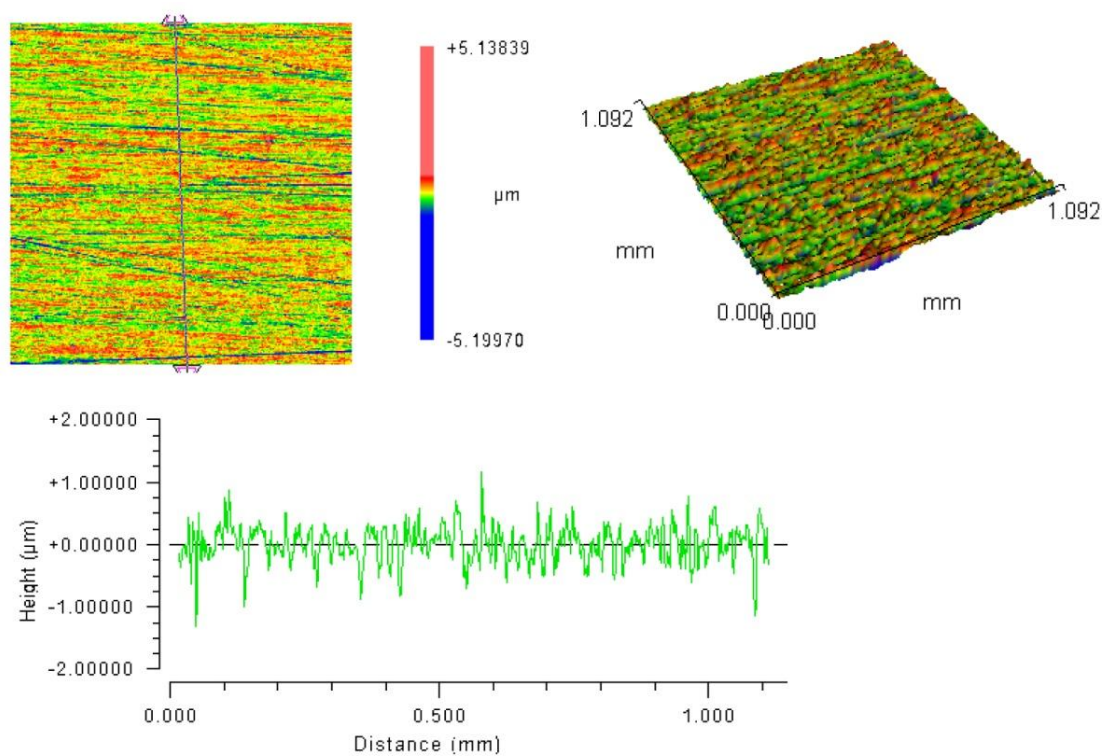
Slika 82. Freundlichova adsorpcijska izoterma za vodeni ekstrakt slatkog pelina na Al 5083 elektrodi u otopini umjetne morske vode.

Vrijednosti adsorpcijske konstante,  $K$  i Gibbsove slobodne energije,  $\Delta G$  izračunate iz EIS i PP podataka uz pomoć jednadžbi 3.8 i 3.8 su bile sljedeće:  $K = 0,655$  i  $\Delta G = -16,07 \text{ kJ mol}^{-1}$  (EIS),  $K = 0,718$  i  $\Delta G = -16,30 \text{ kJ mol}^{-1}$  (PP) [6]. Prema izračunatim vrijednostima  $\Delta G$  adsorpcijski proces koji se odvija na Al 5083 elektrodi uz prisustvo AAE pri odabranim eksperimentalnim uvjetima, odgovara fizikalnoj adsorpciji [6, 131, 132].

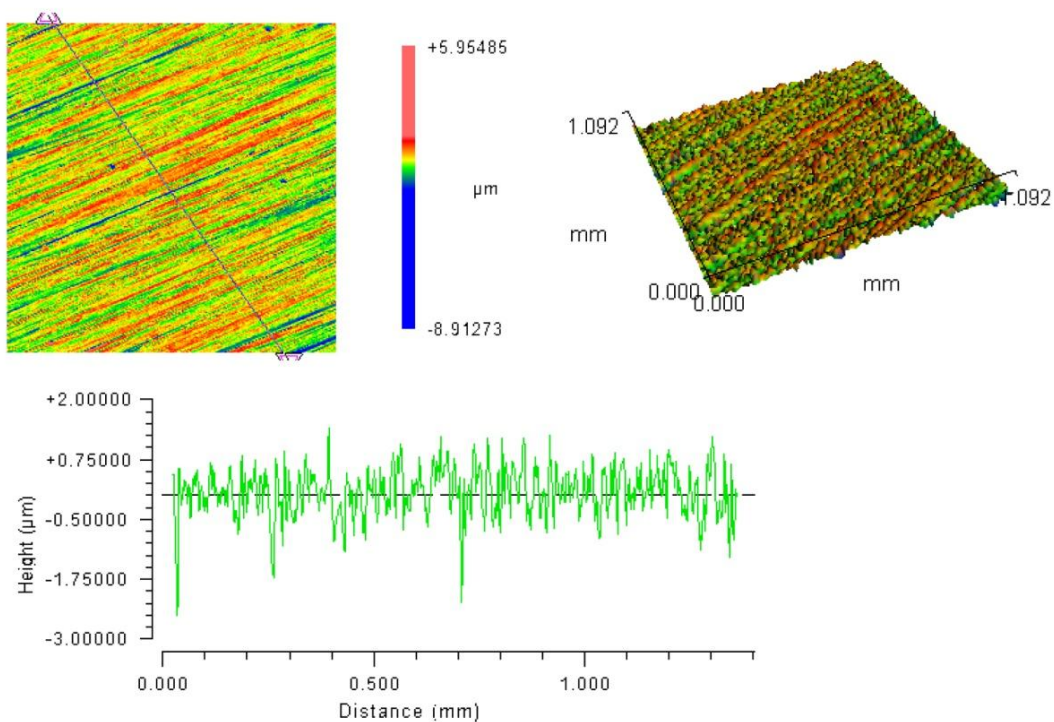
### 4. 5. 3. Analiza površine i karakterizacija oksidnog filma

#### 4. 5. 3. 1. Beskontaktna optička profilometrija

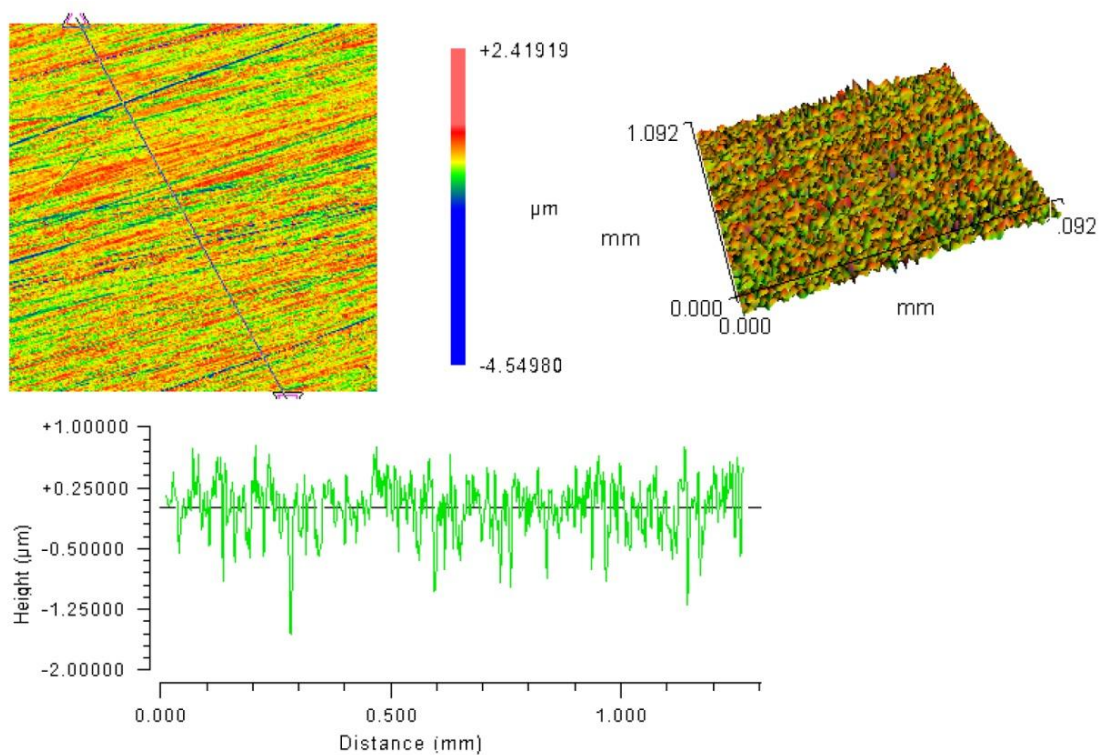
Rezultati profilometrijske analize elektroda od Al 5083 koje su bile izložene abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju 21 dan prikazani su na slikama 83-85.



Slika 83. 2D i 3D profili površine elektrode od Al 5083 koja je bila izložena abiotičkom mediju u trajanju od 21 dan.



Slika 84. 2D i 3D profili površine elektrode od Al 5083 koja je bila izložena biotičkom mediju u trajanju od 21 dan.



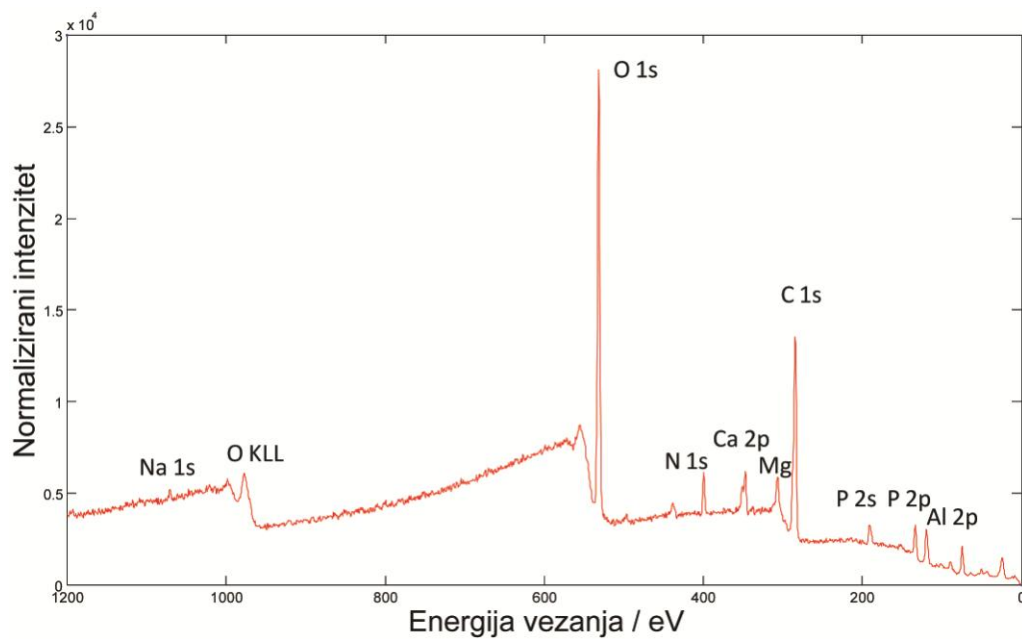
Slika 85. 2D i 3D profili površine elektrode od Al 5083 koja je bila izložena inhibiranom mediju u trajanju od 21 dan.

Trodimenzionalni (3D) i linearni (2D) profili tretiranih elektroda Al 5083 otkrili su da je prisutnost bakterije u ASWB izazvala oštećenje površine Al 5083 u obliku točkaste korozije (slika 84). Kao što se vidi na sl. 84, produkti korozije/biokorozije dosežu visinu od ~1,00  $\mu\text{m}$ . Prosječna hrapavost površinskog sloja formiranog tijekom 21 dana inkubacije elektroda od Al 5083 u biotičkom mediju bila je ~0,383  $\mu\text{m}$ . Najniža prosječna hrapavost površine elektrode od Al 5083 zabilježena je za uzorke inkubirane u abiotičkom mediju (~0,221  $\mu\text{m}$ ). Na elektrodama izloženim sterilnom, abiotičkom mediju (slika 83) uočen je manji broj oštećenja u usporedbi s elektrodama izloženim biotičkom mediju. Dodatak slatkog pelina biotičkom mediju, rezultirao je smanjenjem oštećenog područja i formiranjem ujednačenijeg površinskog filma s prosječnom hrapavošću od ~0,244  $\mu\text{m}$  (slika 85). Na predočenim slikama je jasno vidljivo da su udubljenja primijećena na elektrodama inkubiranim u abiotičkom i inhibiranom mediju posljedica mehaničke obrade elektrode, te da je utjecaj klorida (abiotički medij), odnosno klorida i bakterije (inhibirani medij) mogao započeti upravo na tim područjima. Naprotiv, točkasta oštećenja primijećena na elektrodi inkubiranoj u biotičkom mediju su nasumično raspoređena, te nisu povezana s udubljenjima nastalim uslijed mehaničke obrade elektroda.

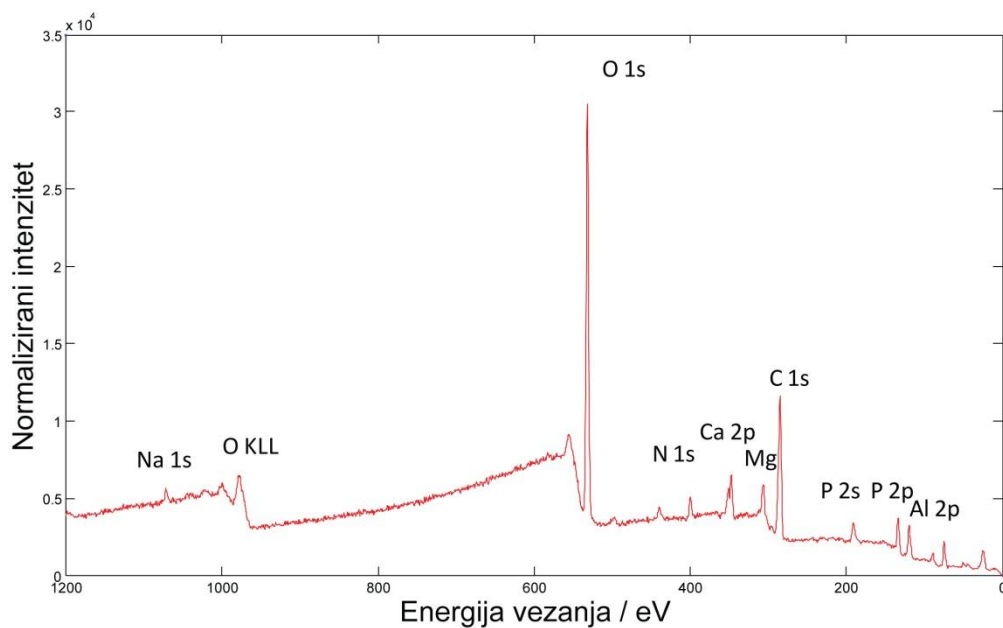
#### 4. 5. 3. 2. XPS analiza

Na Al 5083 leguri sa oksidnim filmom formiranim za vrijeme 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju snimljeni su XPS spektri. Oksidni film formiran je tijekom inkubacije prethodno obrađene Al 5083 legure u sterilnom bujonu umjetne morske vode (abiotički medij), u sterilnom bujonu umjetne morske vode inokuliran bakterijom *P. aeruginosa* (biotički medij), u sterilnom bujonu umjetne morske vode inokuliran bakterijom *P. aeruginosa* uz dodatak ekstrakta *A. annua*,  $1 \text{ g L}^{-1}$  (inhibirani medij) u trajanju od 14 dana. XPS analize provedene su na uzorcima Al 5083 legure kako bi se karakterizirao kemijski sastav površine i oksidacijsko stanje elemenata. Osim toga, XPS dubinsko profiliranje u kombinaciji s Ar-ionskim raspršivanjem provedeno je na svim uzorcima kako bi se dobila dubinska distribucija elemenata u površinskom sloju i procijenila debljina filmova formiranih na površini ispitivanog materijala.

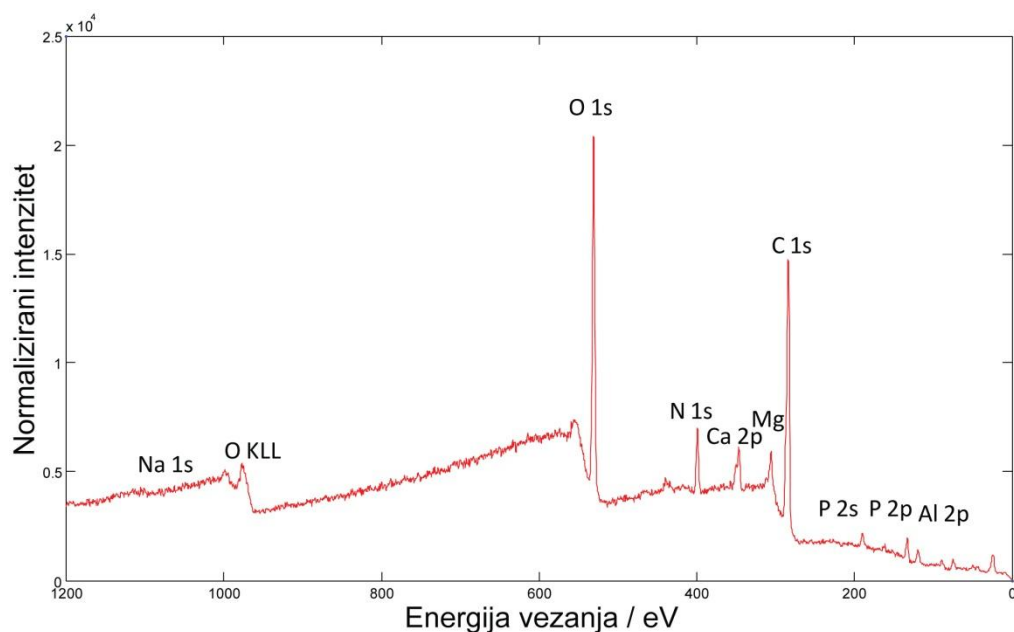
Na slikama 86-88 prikazani su pregledni-rezolucijski XPS spektri snimljeni na uzorcima Al 5083 legure inkubirane u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju.



Slika 86. Pregledni XPS spektar Al 5083 legure inkubirane u abiotičkom mediju u trajanju od 14 dana.



Slika 87. Pregledni XPS spektar Al 5083 legure inkubirane u biotičkom mediju u trajanju od 14 dana.



Slika 88. Pregledni XPS spektar Al 5083 legure inkubirane inhibiranom mediju u trajanju od 14 dana.

Na preglednim spektrima svih uzoraka, uočavaju se pikovi karakteristični za elemente C, O, N, P, Ca, Al i Mg (slike 86-88). Kvantitativni sastav ispitivanih površina u at. % izračunat iz XPS spektra (slike 86-88) prikazan je u tablici 43.

Tablica 43. Kvantitativni sastav površine Al 5083 legure nakon 14 dana inkubacije u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju izračunat iz XPS spektra prikazanim na slikama 86-88 (izraženo u at.%).

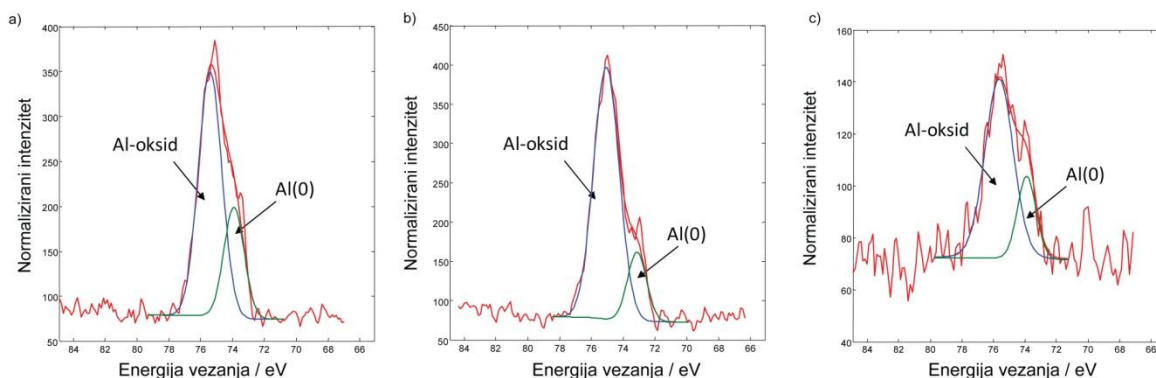
Medij	Element							
	C	O	N	Na	P	Ca	Al	Mg
Abiotički	43,3	35,7	3,9	0,6	4,6	2,0	8,5	1,4
Biotički	38,6	40,9	2,9	0,4	5,1	2,1	8,4	1,6
Inhibirani	58,7	27,3	7,3	0,1	2,0	1,7	2,2	0,8

XPS spektar uzorka Al 5083 legure inkubirane u inhibiranom mediju (slika 88) pokazuje drugačiji kemijski sastav površine u usporedbi s abiotičkim i biotičkim medijem (slike 86 i 87). C i N prisutni su u višoj koncentraciji, dok su ostali elementi prisutni u nižoj koncentraciji nego na uzorcima Al 5083 legura inkubiranih u abiotičkom i biotičkom mediju (tablica 43). Zbog komponenti biljnog ekstrakta koje su adsorbirane na površinu Al



5083 legure, elementi ispod ovog sloja su atenuirani, što se prepoznaje po nižim površinskim koncentracijama elemenata poput Al, Mg i dr.

Oksidacijska stanja Al procijenjena su iz visoko rezolucijskih XPS spektara Al 2p, prikazanih na slikama 89. Dodjeljivanje oksidacijskih stanja elemenata iz XPS spektara provedeno je prema referenci [135].

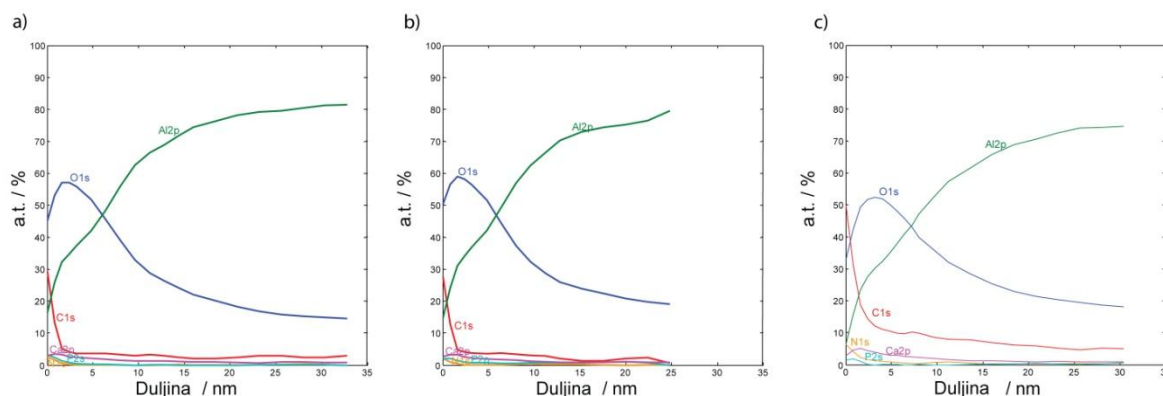


Slika 89. Normalizirani Al 2p visokorezolucijski XPS spektri uzorka Al 5083 legure inkubirane u abiotičkom (a), biotičkom (b) i inhibiranom mediju (c).

Al 2p spektri uzorka Al 5083 legure inkubirane u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju pokazuju dva pika (slika 89). Vrh na 73,5 eV povezan je s Al(0) metalnim stanjem i potječe od Al-Mg supstrata, koji se nalazi ispod tankog oksidnog sloja. Vrh na 75,4 eV povezan je s Al(3+) oksidacijskim stanjem i potječe iz sloja oksida sličnog Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sličan oblik Al 2p XPS spektra kod svih uzoraka, upućuje na to da je oksidacijsko stanje aluminijskih atoma slično za sva tri uzorka Al 5083 legura. Najmanji omjer vrhova Al(3+)/Al(0) zabilježen je za inhibirani medij, dok je najveći zabilježen za biotički medij. Povećanje omjera vrhova Al(3+)/Al(0) na površini Al 5083 u prisutnosti bakterije može ukazivati kako na površini Al 5083 ima više oksidiranih oblika aluminija u odnosu na elementarni aluminij, što je u skladu s rezultatima elektrokemijskih mjerenja gdje je u prisutnosti bakterije uočeno povećanje brzine korozije (tablice 29 i 30) i prijenosa naboja na sučelju elektroda/elektrolit (tablice 27 i 28). Međutim, dodatkom AAE, brzina korozije Al 5083 u prisutnosti bakterije se smanjuje na što ukazuje manji omjer vrhova Al(3+)/Al(0) zabilježen za inhibirani medij u odnosu na abiotički i biotički medij. Razlike u omjeru vrhova Al(3+)/Al(0) također upućuju na to kako je u prisutnosti bakterije formiran deblji oksidni film.

XPS dubinski profili raspodjele elemenata do 20 nm ispod površine za uzorke Al 5083 legure inkubirane u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju prikazani su na slici

90. Kako je predočeno na slici 90, krivulja koncentracije kisika ukazuje na prisutnost tankog oksidnog sloja na površini metalne podloge. Na površini oksidnih slojeva, također su prisutni elementi C, P, Na, Ca koji su se vjerojatno tijekom inkubacije na površinu Al 5083 legure istaložili iz otopine.



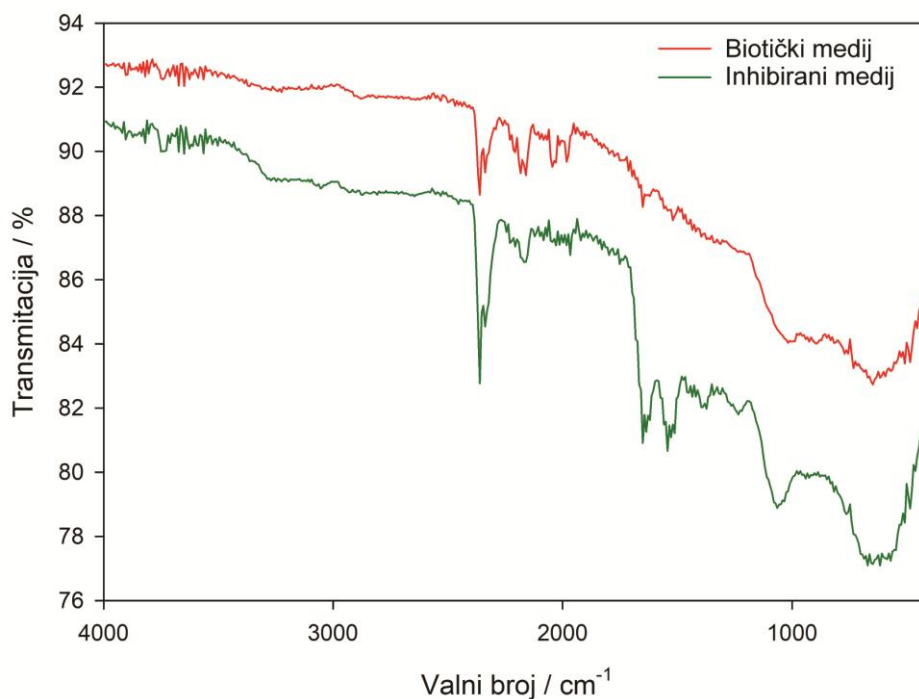
Slika 90. XPS dubinski profili raspodjele elemenata za uzorke Al 5083 legure inkubirane u abiotičkom (a), biotičkom (b) i inhibiranom mediju (c).

Debljina oksidnog filma (sloja) za sve uzorke izračunata je iz sjecišta krivulja koncentracija kisika i krivulje koncentracije aluminija (slika 90). Debljina sloja Al-oksida iznosila je  $6,1 \pm 0,5$  nm za uzorak inkubiran u abiotičkom mediju,  $7,4 \pm 0,5$  nm, za uzorak inkubiran u biotičkom mediju, te  $7,2 \pm 0,5$  nm za uzorak inkubiran u inhibiranom mediju. Površinski sloj na bazi ugljika vrlo je tanak na uzorcima Al 5083 legura inkubiranih u abiotičkom i biotičkom mediju (oko 1 nm), dok je na površini Al 5083 legure inkubirane u inhibiranom mediju, površinski sloj na bazi ugljika deblji i iznosi oko 2 nm. Na Al 5083 leguri inkubiranoj u inhibiranom mediju, također je zabilježeno više Ca i N. Količina prisutnog P jednaka je kao na uzorcima inkubiranim u abiotičkom i biotičkom mediju.

Usporedbom debljine oksida uočeno je da je najtanji oksidni film formiran na uzorku inkubiranom u abiotičkom mediju, dok je najdeblji oksidni sloj formiran na uzorku inkubiranom u biotičkom mediju. Treba naglasiti da su razlike u debljini oksida između uzoraka vrlo male i da su na granici osjetljivosti primijenjene metode. Razlika u debljini površinskog filma na bazi ugljika između elektroda inkubiranih u inhibiranom mediju sa elektrodama inkubiranim u abiotičkom i biotičkom mediju u istom vremenskom periodu (14 d) upućuje na to da su glavne komponente AAE adsorbirane na površinu Al 5083 legure u bujonu umjetne morske vode inkuliranom bakterijom *P. aeruginosa*.

### 4. 5. 3. 3. FTIR analiza

Kemijski sastav površine Al 5083 legura koje su 14 dana inkubirane u biotičkom i inhibiranom mediju ispitan je snimanjem FTIR spektra tretiranih Al 5083 površina. Na slici 91 prikazani su FTIR spektri površine Al 5083 legura koje su bile 14 dana inkubirane u biotičkom i inhibiranom mediju.



Slika 91. FTIR spektri površina elektrode od Al 5083 koje su bile inkubirane u abiotičkom, biotičkom i inhibiranom mediju u trajanju od 14 dana.

Vidljivo je kako se na svakom spektru površine Al 5083 legura koje su bile inkubirane u biotičkom i inhibiranom mediju u trajanju od 14 dana javljaju vrhovi koji se mogu pripisati frekvenciji istežanja O–Al–O veze (od 1200 do 400  $\text{cm}^{-1}$ ) što može ukazivati na prisutnost  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na tretiranim površinama Al 5083 legure [6] i u skladu je s rezultatima XPS analize.

Međutim, FTIR spektar Al 5083 legure inkubirane u inhibiranom mediju pokazuje vibracije na još četiri karakteristična područja valnih brojeva. Pikovi vidljivi na valnim brojevima oko 1640  $\text{cm}^{-1}$  i 1530  $\text{cm}^{-1}$  pripisani su frekvenciji asimetričnog  $\text{COO}^-$  istežanja i frekvenciji simetričnog  $\text{COO}^-$  istežanja, redom [136, 149]. Prisutnost ovih pikova i odsutnost pikova koji odgovaraju frekvencijama rastežanja C=O i istežanja O–H veze koji su detektirani u FTIR spektru AAE (slika 13) upućuje na to da je dio karboksilnih skupina

disocirao do karboksilatne skupine [168, 169]. Pik na oko  $1390\text{ cm}^{-1}$  pripisan je frekvenciji savijanja  $-\text{OH}$  skupine na kininskom prstenu [156], dok se pik na oko  $1240\text{ cm}^{-1}$  može pripisati vibracijama istezanja  $\text{C}-\text{O}$  ili  $-\text{OH}$  skupine koje potječu od karboksilne kiseline, ili vibracijama istezanja  $\text{C}-\text{C}$  i  $\text{C}-\text{H}$  veze [156]. Pikovi nešto jačeg intenziteta na ovim valnim brojevima zabilježeni su i na FTIR spektru AAE (slika 13). S obzirom na pik primijećen na valnom broju  $1240\text{ cm}^{-1}$  koji se može pripisati vibraciji  $\text{C}-\text{O}$ , frekvencije istezanja  $\text{C}-\text{O}$  veze na valnom broju  $1055\text{ cm}^{-1}$  upućuje na postojanje esterske veze na površini Al 5083 legure inkubirane u inhibiranom mediju. Frekvencije istezanja  $\text{C}-\text{O}$  veze na valnom broju  $1055\text{ cm}^{-1}$  koja je primijećena na FTIR spektru površine Al 5083 legure inkubirane u inhibiranom mediju, mogla bi se preklapati s vibracijama  $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$  veze unutar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1150\text{ cm}^{-1} - 970\text{ cm}^{-1}$ ). Podudaranje pojedinih vibracijskih vrpca na FTIR spektru AAE sa FTIR spektrom snimljenog s površine Al 5083 legure inkubirane u inhibiranom mediju upućuju na to da su polifenoli prisutni u AAE uspješno adsorbirani na površinu tretirane legure. S obzirom na  $\text{pK}_a$  vrijednost (3.42) klorogenske kiseline ( $-\text{COOH}$ ) [170], te da se spontana adsorpcija komponenti AAE na oksidni film Al 5083 legure odvijala u vodenom mediju (pH 6.32, tablica 36), disocirani oblik klorogenske kiseline mogao je djelovati kao vrlo efikasan inhibitor proboja pasivnog filma pod utjecajem klorida na površini Al 5083 legure, uslijed njegove kompetitivne adsorpcije na film oksida, budući da je disocirana (ionizirana) klorogenska kiselina jača baza od klorida. Asimetrično i simetrično istezanje  $\text{COO}^-$  može ukazivati na postojanje dobro organiziranog monosloja kojeg karakteriziraju esterska i kininska skupina, koje bi mogle pripadati klorogenskoj kiselini.

**4. 5. 3. 4. ICP-OES analiza**

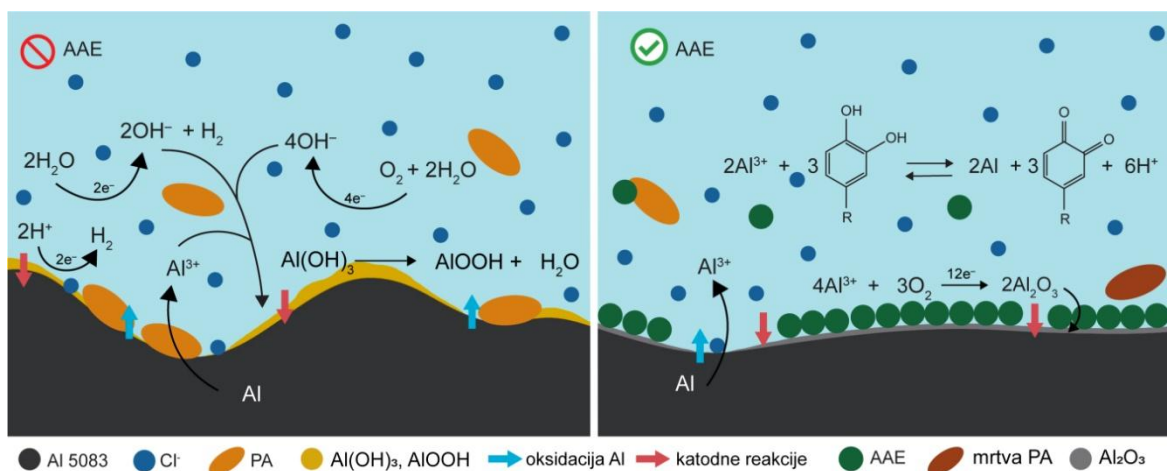
Rezultati ICP-OES analize nakon 1h uranjanja elektroda koje su bile inkubirane u biotičkom i inhibiranom mediju 21 dan prikazani su u tablici 44.

Tablica 44. Koncentracije metalnih iona nakon 1h uranjanja elektroda koje su bile inkubirane u biotičkom i inhibiranom mediju 21 dan.

Medij	Element ( $\mu\text{g L}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )					
	Al	Fe	Zn	Mg	Ca	Na
Biotički	$77,63 \pm 1,45$	$10,20 \pm 0,54$	$2,08 \pm 0,14$	$8,93 \pm 0,22$	$23,75 \pm 0,10$	$80,08 \pm 0,55$
Inhibirani	$43,53 \pm 1,43$	$3,74 \pm 0,29$	$0,47 \pm 0,02$	$4,76 \pm 0,06$	$14,49 \pm 0,32$	$47,08 \pm 0,28$

Izlaganjem Al 5083 legura, koje su inkubirane u inhibiranom mediju 21 dana, kratkom testu uranjanja (1h) pri istim uvjetima, količina otopljenog aluminija je gotovo dva puta manja u odnosu na uzorke Al 5083 legura koje su bile izložene biotičkom mediju. Predočeni rezultati ukazuju na jednak trend u količini otopljenih kationa kalcija i natrija, koji potječu od bujona umjetne morske vode, kao i magnezija, koji se također nalazi u otopini, ali je i sastavni dio kemijske strukture Al 5083 legure. Zabilježena količina otopljenog željeza i cinka, koji su dio kemijskog sastava legure, za leguru inkubiranu u inhibiranom mediju, gotovo je tri (Fe), odnosno četiri (Zn) puta manja u odnosu na količinu otopljenih Fe i Zn iona za Al 5083 leguru inkubiranu u biotičkom mediju u istom vremenskom periodu. ICP-OES rezultati upućuju na to da je film formiran na Al 5083 leguri u prisutnosti AAE, u promatranim uvjetima stabilniji od filma formiranog samo u prisustvu bakterije PA, bez dodatka inhibitora što je u skladu s ostalim rezultatima.

Utjecaj ekstrakta *A. annua* na stvaranje oksidnog filma legure Al 5083 u umjetnoj morskoj vodi u prisutnosti bakterije *P. aeruginosa* ilustriran je na shemi 4.



Shema 4. Ilustracija utjecaja ekstrakta *A. annua* (AAE) na stvaranje oksidnog filma čelika 316L u umjetnoj morskoj vodi u prisutnosti bakterije *P. aeruginosa* (PA).

Negativan utjecaj bakterije *P. aeruginosa* na formiranje oksidnog filma Al 5083 legure u umjetnoj morskoj vodi zabilježen je promjenom elektrokemijskog ponašanja radnih elektroda tijekom inkubacije u biotičkom mediju u usporedbi s abiotičkim medijem. U prisutnosti bakterije, na površini Al 5083 u umjetnoj morskoj vodi primjećena je povećana lokalizirana korozije legure (slika 84) u usporedbi s abiotičkim medijem (slika 83). Oksidacija aluminija u morskoj vodi (pH 7,6–8,3), popraćena je s dvije moguće katodne reakcije: redukcijom kisika i redukcijom vode (slika 6). No, u slučaju proboja filma, uslijed djelovanja agresivnih kloridnih iona na površinu aluminija, moguće je formiranje mikrokruženja u kojem se vremenom iscrpljuje kisik, što zauzvrat uspostavlja povoljne uvjete za redukciju vodikovih iona. Stoga su, tijekom lokaliziranog trošenja metala pri niskoj koncentraciji kisika (pH ≤ 7), moguće dvije katodne reakcije: redukcija vode i vodikovih iona [57]. Nastali vodik, pak može djelovati autokatalitički na lokaliziranu koroziju. Brzina korozije i dubina jamice u tom su slučaju kontrolirani padom potencijala kroz jamicu te ovise o prisutnosti kloridnih iona [167]. U nekim slučajevima, brzina katodne reakcije može biti kontrolirana brzinom difuzije vodika kroz međufaznu granicu metal/elektrolit [57]. Ukoliko je difuzija vodika od elektrode prema elektrolitu na neki način spriječena ili usporena, može doći do lokalizirane promjene parcijalnog tlaka, a time i lokalizirane promjene potencijala. Prijelaz s redukcije kisika na redukciju iona vodika kao primarne katodne reakcije tijekom inkubacije Al 5083 legure u biotičkom

mediju pretpostavljen je zbog ograničavajuće koncentracije kisika zabilježene nakon 14 dana inkubacije (tablica 25) te porasta pH vrijednosti biotičkog medija nakon 30 dana inkubacije (tablica 26), jer je lužnatost smjese vjerojatno rezultat redukcije protona na površini elektrode. Uslijed niže koncentracije kisika, obnavljanje oksidnog filma u prisustvu bakterije *P. aeruginosa* i agresivnih kloridnih iona postaje otežan, što rezultira ubrzanim lokaliziranim otapanjem aluminija i formiranjem poroznih aluminijevih hidroksida i oksihidroksida (shema 4).

Međutim, dodatak ekstrakta *A. annua* (AAE) u biotički medij (shema 4), rezultira formiranjem uniformiranijeg, tanjeg filma (slike 85, 89 i 90) koji snižava brzinu korozije Al 5083 (tablica 30) i povećava otpor prijenosu naboja  $R_2$  (tablica 28). Navedeno je pripisano adsorpciji glavnih komponenti AAE na površinu Al 5083 legure tijekom inkubacije u inhibiranom mediju, čime je umanjena površina metala izložena agresivnom mediju te spriječena adhezija bakterija na površinu elektrode. Osim toga, dodatak AAE promovira formiranje  $Al_2O_3$  (slike 78, 89, 91), a aktivne komponente djeluju inhibirajuće na rast kolonije čime se smanjuje kompetencija za otopljeni kisik (tablica 25) i omogućuje obnavljanje oksidnog sloja u slučaju proboja filma. Prema istraživanjima provedenim bez prisutnosti bakterije, adsorpcijski proces koji se odvija na Al 5083 elektrodi u umjetnoj morskoj vodi pri dodatku AAE, odgovara fizikalnoj adsorpciji ( $\Delta G \approx -16,18 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [6, 132, 133].

## **5. ZAKLJUČCI**



Korozija metala i legura u zahtjevnim okruženjima kao što je morska voda predstavlja složene kemijske, elektrokemijske i biološke interakcije koje zahtijevaju sveobuhvatno razumijevanje. Ljudsko djelovanje može negativno djelovati na kemijsku ravnotežu koja se u oceanima održava milijunima godina. Izmjena kemijske ravnoteže morskog sustava može imati štetan učinak na njegovu floru i faunu, stoga je vrlo važno obratiti pozornost pri izboru mjera zaštite metala i njihovih legura u izazovnom morskom okruženju. U ovom radu istražen je utjecaj vodenog ekstrakta slatkog pelina (*Artemisia annua* L.) na formiranje zaštitnog filma tri vrste čelika (A36, 304 i 316L) i legure aluminija 5083 u umjetnoj morskoj vodi uz i bez prisutnosti bakterije *P. aeruginosa* u svrhu pronalaska ekonomičnog, ekološki prihvatljivog i visoko učinkovitog inhibitora korozije i biokorozije u agresivnom morskom okolišu. Utjecaj vodenog ekstrakta *A. annua* (AAE) na elektrokemijsko ponašanje ispitivanih legura u umjetnoj morskoj vodi u prisutnosti bakterije ispitano je elektrokemijskim tehnikama potenciodinamičke polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Karakteristike oksidnog filma formiranog na ispitivanim legurama u umjetnoj morskoj vodi u prisutnosti bakterije, bez i sa dodatkom AAE istražene su beskontaktnom optičkom profilometrijom, SEM-EDS, XPS, FTIR i ICP-OES analizom. Utjecaj AAE na elektrokemijsko ponašanje metala u umjetnoj morskoj vodi bez prisutnosti bakterije proučeno je elektrokemijskim tehnikama CV, EIS i PP koje su dale uvid u elektrokemijske parametre poput korozijskog potencijala, gustoće korozijske struje, anodnog i katodnog Tafelovog nagiba te debljinu površinskog filma. Prema dobivenim parametrima određena je adsorpcijska izoterma i slobodna energija adsorpcije, odnosno mehanizam adsorpcije AAE na površinu ispitivanih legura u umjetnoj morskoj vodi.

Glavne komponente AAE, određene uz pomoć HPLC-a, bile su kafeinska i klorogenska kiselina. Prisutnost funkcionalnih skupina u ekstraktu, poput fenolne, esterske, karbonilne i hidroksilne skupine koje bi mogle pripadati navedenim fenolnim kiselinama, potvrđena je FTIR analizom. Radna koncentracija AAE u mikrobiološkim analizama smještena je između MInK ( $0,50 \text{ mg mL}^{-1}$ ) i MBK ( $2,18 \text{ mg mL}^{-1}$ ) i iznosila je  $1,00 \text{ g L}^{-1}$ .

Prvi pokazatelj da *A. annua* inhibira rast biofilma *P. aeruginosa* na ispitivanim površinama legura u umjetnoj morskoj vodi bila je viša koncentracija kisika zabilježena u inhibiranom, nego u biotičkom mediju za sve ispitivane sustave. Uslijed metaboličke aktivnosti bakterije, pH vrijednost u biotičkom medija se za čelik A36, 304 i leguru Al 5083 tijekom prvih 14 dana smanjuje, a kisik iscrpljuje, što rezultira prelaskom katodnih reakcija sa redukcije kisika na redukciju vodika.

Istraživanja provedena na tri vrste čelika (A36, 304 i 316L) pokazala su sljedeće:

Elektrokemijski rezultati otkrili su da *P. aeruginosa* (PA) biofilm i film produkata korozije ubrzavaju koroziju čelika A36, 304 i 316 L u umjetnoj morskoj vodi, dok je dodatak AAE biotičkom mediju doveo do stvaranja barijernog filma koji je povećao vrijednosti otpora prijenosu naboja za sve tri ispitivane legure. Spektroskopskim analizama utvrđeno je da je zaštitno svojstvo AAE protiv MIC-a pripisano adsorpciji molekula AAE, poput kafeinske kiseline i njezinih derivata, na površinu ispitivanog čelika, što je smanjilo aktivna mjesta za otapanje metala i/ili djelovalo kao antioksidans na anodnim mjestima legure. Elektrokemijska istraživanja provedena bez prisutnosti bakterije ukazuju na to da su fenolne kiseline na površinu čelika vezane slabim Van der Waalsovima silama, a sam proces fizikalne adsorpcije je opisan Freundlichovom adsorpcijskom izotermom (A36:  $\Delta G \approx -16,76 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 304:  $\Delta G \approx -16,66 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 316L:  $\Delta G \approx -16,93 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Prema dobivenim elektrokemijskim rezultatima AAE je klasificiran kao anodni inhibitor korozije čelika A36, odnosno mješoviti inhibitor korozije čelika 304 i 316L u ASW. Sinergistički utjecaj kloridnih iona i bakterije PA inducirao je lokalizirano otapanje ispitivanog materijala i doveo do stvaranja poroznog površinskog sloja Fe(III) hidroksida i oksohidroksida. Međutim, samopasivirajući  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sloj u prisutnosti AAE ostaje zaštićen te se formira kompaktniji  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sloj u slučaju proboja filma. Stoga se u prisutnosti AAE primjećuje pad koncentracije otopljenog željeza i drugih legirajućih elemenata nastalih tijekom MIC u istraživanim uvjetima.

Prema istraživanjima provedenim na Al leguri tip 5083 utvrđeno je sljedeće:

Elektrokemijski rezultati ukazali su na lošu korozijsku otpornost legure aluminija 5083 prema agresivnom biotičkom mediju. Površinske tehnike potvrdile su osjetljivost Al 5083 na točkastu koroziju u prisutnosti agresivnih iona, dok je dodatak bakterije umjetnoj morskoj vodi dodatno inducirao pojavu lokalizirane korozije. Međutim, korozijska otpornost Al 5083 legure prema agresivnom biotičkom mediju raste s dodatkom AAE u biotički medij. Navedeno je pripisano adsorpciji klorogenske kiseline za površinu Al 5083, čime je umanjena površina metala izložena agresivnom mediju te spriječena adhezija bakterija na površinu elektrode. Elektrokemijska istraživanja bez prisutnosti bakterije potvrdila su da je riječ o fizikalnoj adsorpciji ( $\Delta G \approx -16,18 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) i da se AAE može

klasificirati kao anodni inhibitor korozije Al 5083 u ASW. U nastalom kompaktnom sloju oksida, izostaju Al hidroksidi i oksihidroksidi, što rezultira i smanjenjem brzine difuzije  $\text{Al}^{3+}$  iona na sučelju elektroda/elektrolit u prisutnosti AAE.

Ovo su jedna od prvih otkrića o antikorozivnim i antibakterijskim svojstvima vodenog ekstrakta *A. annua* i mogu ponuditi znanstvenu osnovu za ekonomičnu i ekološki prihvatljivu primjenu aktivnih spojeva pronađenih u *A. annua* kao inhibitora MIC procesa na površinama čelika i aluminijskih legura. Provedena istraživanja značajno unapređuju razumijevanje elektrokemijskih procesa koji se događaju na međufaznoj granici legura/morski okoliš, budući da se u razmatranje uzima i biološki faktor. Dobiveni rezultati predstavljaju osnovu za unapređenje strategija zelene zaštite Al i Fe legura od MIC-a korištenjem ekstrakta *A. annua*. Stoga rezultati ovog istraživanja ne samo da unapređuju naše razumijevanje biokorozije Al i Fe legura u izazovnom morskom okolišu, već također objašnjavaju inhibicijsko djelovanje *A. annua* na MIC čelika i aluminijske legure u umjetnoj morskoj vodi.

## **6. LITERATURA**

- [1] M. M. Schumacher, *Seawater Corrosion Handbook*, Noyes Data Corporation, 1979, str. 291-387.
- [2] I. B. Beech, J. Sunner, *Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals*, *Curr. Opin. Biotechnol.* 15(3) (2004) 181–186. [https://doi.org/10.1016/s0958-1669\(04\)00063-1](https://doi.org/10.1016/s0958-1669(04)00063-1)
- [3] B. J. Little, J. S. Lee, *Microbiologically influenced corrosion*, John Wiley & Sons, 2007, str. 1-22
- [4] S. W. Borenstein, *Microbiologically influenced corrosion handbook*, Woodhead Publishing Limited, 1994, str. 3-110
- [5] M. Chellouli, D. Chebabe, A. Dermaj, H. Erramli, N. Bettach, N. Hajjaji, M.P. Casaletto, C. Cirrincione, A. Privitera, A. Srhiri, *Corrosion inhibition of iron in acidic solution by a green formulation derived from Nigella sativa L.* *Electrochim. Acta*, 204, (2016) 50–59.
- [6] G. Zlatić, I. Martinović, Z. Pilić, A. Paut, I. Mitar, A. Prkić, D. Čulum, *Green Inhibition of Corrosion of Aluminium Alloy 5083 by Artemisia annua L. Extract in Artificial Seawater.* *Molecules.* 28(7) (2023) 2898. <https://doi.org/10.3390/molecules28072898>
- [7] I. Esih, Z. Dugi, *Tehnologija zaštite od korozije*, Školska knjiga, 1989., str. 24
- [8] J.O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry 2B*, Kluwer Academic Press Publishers, 2000., str. 1637.
- [9] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon Press, 1966, str. 168-176, 307-321
- [10] F-B. Li, D. H. Bremner, A. E. Burgess, *Dissolution and passivation of iron in acetonitrile and acetonitrile–water mixtures*, *Corros. Sci.* 41 (1999) 2317, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00044-X)
- [11] P. Marcus, *Corrosion Mechanism in Theory and Practice*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2012, 67-217
- [12] J. O`M. Bockris, D. Dražić, A.R. Despić, *The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron*, *Electrochim. Acta*, 4 (1961) 325.
- [13] S. Asakura, K. Nobe, *Electrodissolution Kinetics of Iron in Chloride Solutions: Part II. Alkaline Solutions*, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 19.
- [14] M. Nagayama, M. Cohen, *The Anodic Oxidation of Iron in a Neutral Solution: I. The Nature and Composition of the Passive Film* *J. Electrochem. Soc.*, 109 (1962) 781.

- [15] M. Nagayama, M. Cohen, The Anodic Oxidation of Iron in a Neutral Solution: II . Effect of Ferrous Ion and pH on the Behavior of Passive Iron, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 670.
- [16] M.C. Bloom, M. Goldenberg,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the passivity of iron, *Corros. Sci.*, 5, (1965) 623-630.
- [17] T. E. Pou, O.J. Murphy, V. Young, J. O ´ M. Bockris, L.L. Tongson, Passive Films on Iron: The Mechanism of Breakdown in Chloride Containing Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 1243. DOI 10.1149/1.2115795
- [18] G. Okamoto, T. Shibata, Stability of Passive Stainless Steel in Relation to the Potential of Passivation Treatment. *Corrosion Science*, *Corros. Sci.* 10 (1970) 371-378.
- [19] W. E. O ´Grady, J. O ´M. Bockris, Interpretation of Mössbauer spectra of passive films on metals. *Surf. Sci.* 38 (1973) 249-251.
- [20] G. Okamoto, Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function, *Corros. Sci.* 13 (1973) 471-489.
- [21] R. W. Revie, B. G. Baker, J. O ´M. Bockris, The Passive Film on Iron: An Application of Auger Electron Spectroscopy, *J. Electrochem.Soc.* 122 (1975) 1460. DOI 10.1149/1.2134042
- [22] H. Saito, T. Shibata, G. Okamoto, The inhibitive action of bound water in the passive film of stainless steel against chloride corrosion, *Corros. Sci.* 19 (1979) 693-708.
- [23] G. Larramona, C. Gutiérrez, The Passive Film on Iron at pH 1–14: A Potential-Modulated Reflectance Study, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 2171. DOI 10.1149/1.2097242
- [24] M. Bojinov, I. Betova, G. Fabricius, T. Laitinen, R. Raicheff, T. Saario, The stability of the passive state of iron–chromium alloys in sulphuric acid solution, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1557-1584. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00003-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00003-7)
- [25] Tehnička enciklopedija, 3, Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb, 1969.
- [26] E. Stupnišek-Lisac, *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2007.
- [27] A. Kocijan, Č. Donik, M. Jenko, Electrochemical and XPS studies of the passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2083-2098.
- [28] A. Kocijan, Č. Donik, M. Jenko, The electrochemical study of duplex stainless steel in chloride solutions, *Materiali in tehnologije / Materials and technology* 43 (2009) 39-42.

- [29] I. Betova, M. Bojinov, T. Laitinen, K. Makela, P. Pohjanne, T. Saario, The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels: I. Experimental results and modelling procedure, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2675-2697.
- [30] I. Betova, M. Bojinov, T. Laitinen, K. Makela, P. Pohjanne, T. Saario, The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels: II. Effect of pH and solution anion on the kinetics, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2699-2723.
- [31] M. Abdallah, Corrosion behaviour of 304 stainless steel in sulphuric acid solutions and its inhibition by some substituted pyrazolones, *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 786-792.
- [32] E. C. Souza, S. M. Rossitti, J. M.D.A. Rollo, Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel, *Materials characterization* 61 (2010) 240-244.
- [33] P. Fauvet, F. Balbaud, R. Robin, Q.-T. Tran, A. Mugnier, D. Espinoux, Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants, *J. Nucl. Mater.* 375 (2008) 52-64.
- [34] C. -O. A. Olsson, D. Hamm, D. Landolt, Evaluation of Passive Film Growth Models with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance on PVD Deposited Cr, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2563.
- [35] C. -O. A. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 1093-1104.
- [36] A. Banu, O. Radovici, M. Marcu, Electrochemical Behavior of Corroding Ni-Cr Dental Alloy in Artificial Saliva, *Roumanian Biotechnological Letters*, 9 (2004) 1603-1608.
- [37] J. Boilar, Editor, *The Chemistry of coordination compounds*, Reinhold Pbl., 1966.
- [38] P. Marcus, On some fundamental factors in the effect of alloying elements on passivation of alloys, *Corros. Sci.* 36 (1994) 2155-2158.
- [39] R. Kirchheim, B. Heine, S. Hoffman, H. Hofsass, Compositional changes of passive films due to different transport rates and preferential dissolution, *Corros. Sci.* 31 (1990) 573-578.
- [40] K. E. Heusler, Growth and dissolution of passivating films, *Corros. Sci.* 31 (1990) 597-606.
- [41] D.D. Macdonald, The Point Defect Model for the Passive State, *J. Electrochem. Soc.* 1992, 139, 3434, DOI 10.1149/1.2069096
- [42] M. Bojinov, I. Betova, R. Raicheff, Influence of molybdenum on the transpassivity of a Fe + 12%Cr alloy in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *J. Electroanal. Chem.* 430 (1997) 169-178.

- [43] K. Sugimoto, S. Matsuda, Passive and transpassive films on Fe- Cr alloys in acid and neutral solutions, *Mater. Sci. Eng.* 42 (1980) 181-189.
- [44] N. Hara, K. Sugimoto, In Situ Analysis of Passive Films on Fe-Cr-Ni Alloy by Potential-Modulated UV-Visible Reflection Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1594.
- [45] S. Matsuda, T. Kikuchi, K. Sugimoto, In situ ellipsometric determination of thickness and optical-constants of passive and transpassive films on alloy 600 in neutral solution. *Corros. Sci.* 31 (1990) 161-166.
- [46] G.-L. Song, C.-N. Cao, H.-C. Lin, The stability of the transpassive film on 304 stainless steel with post-treatment, *Corros. Sci.* 36 (1994) 165-169.
- [47] A. Atrens, B. Baroux, M. Mantel, The Secondary Passive Film for Type 304 Stainless Steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3697.
- [48] M. Ben-Haim, U. Atzmony, N. Shamir, Studies of Metal-Oxygen Bonds on 18%-Cr Stainless Steel in the Passive and Transpassive Regions by Integrated and Angle-Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopies, *Corrosion* 44(7) (1988) 461-464
- [49] E. Schmidt-Reider, M. Ashworth, J.P.G. Farr, The effect of nitrogen on the stability of the passive film on a Zeron 100 super duplex stainless steel. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (1999) 19-21.
- [50] R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knotz, U. Stolz, The passivity of iron-chromium alloys, *Corros. Sci.* 1989, 29, 899-917.
- [51] C. Vargel, *Corrosion of Aluminium*, Elsevier Ltd., 2004., str. 27-134
- [52] R. Baboian, *Corrosion Tests and Standards, Application and Interpretation*, 2nd ed. ASTM International, 2005, str. 205-322, 362-380, 547-565
- [53] D. Talbot, J. Talbot, *Corrosion Science and Technology*, CRC Press, 1998, 54-86
- [54] K. A. Sverdrup, R. M. Kudela, *Investigating Oceanography*, 2nd Ed., McGraw-Hill Education, 2017, str. 3-185
- [55] S. Emerson, J. Hedges, *Chemical Oceanography and the Marine Carbon Cycle*, Cambridge University Press, 2008., str. 3-134, 261-303, 340-404
- [56] F. J. Millero, *Chemical Oceanography*, 4th Ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013., str. 1-423
- [57] R. E. Melchers, Bi-modal trend in the long-term corrosion of aluminium alloys, *Cor. Sci.* 82, (2014) 239–247, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.01.019>
- [58] A. U. Malik, P. C. Mayan Kutty, N. A. Siddiqi, I. N. Andijani, S. Ahmed, The influence of pH and chloride concentration on the corrosion behaviour of AISI 316L steel



- in aqueous solutions *Cor. Sci.* 33(11) (1992) 1809–1827. doi:10.1016/0010-938x(92)90011-q
- [59] D. Emerson, E. J. Fleming, J. M. McBeth, Iron-Oxidizing Bacteria: An Environmental and Genomic Perspective, *Annu. Rev. Microbiol.* 64 (2010) 561, DOI: 10.1146/annurev.micro.112408.134208
- [60] R. H. Gaines, Bacterial activity as a corrosive influence in the soil, *J Ind Eng Chem.* 2 (1910) 128–130.
- [61] G. H. Booth, A. K. Tiller, Polarization studies of mild steel in cultures of sulphate-reducing bacteria. Part 2. Thermophilic organisms, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 110-115. <https://doi.org/10.1039/TF9625800110>
- [62] H. A. Videla, The application of electrochemical techniques for the study of MIC - a critical review, *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 34 (1994) 245, [https://doi.org/10.1016/0964-8305\(94\)90086-8](https://doi.org/10.1016/0964-8305(94)90086-8)
- [63] S. C. Dexter, O. W. Siebert, D. J. Duquette, H. Videla, Use and limitations of electrochemical techniques for investigating microbiological corrosion, *Corrosion*, , 47 (1991) 308., DOI: 10.5006/1.3585258
- [64] A. Mollica, A. Trevis, E. Traverso, G. Ventura, V. Scotto, G. Alabisio, G. Marcenaro, U. Montini, G. Decarolis, G., R. Dellepiane, Interaction between biofouling and oxygen reduction rate on stainless steel in seawater, 6th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Athens, Greece, 1984 str. 269.
- [65] V. Scotto, R. DeCintio, G. Marcenaro, The influence of marine aerobic microbial film on stainless steel corrosion behaviour, *Corros. Sci.*, 25 (1985) 185.
- [66] A. Mollica, A. Trevis, E. Traverso, G. Ventura, G. De Carolis, R. Dellapiane, Cathodic performance of stainless steels in natural seawater as a function of microorganism settlement and temperature, *Corrosion*, 45 (1989) 48.
- [67] Y. Ma, Y. Zhang, R. Zhang, F. Guan, B. Hou, J. Duan, Microbiologically influenced corrosion of marine steels within the interaction between steel and biofilms: a brief view, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 104 (2019) 515-525, <https://doi.org/10.1007/s00253-019-10184-8>
- [68] T. Gu, D. Wang, Y. Leckbach, D. Xu, Extracellular electron transfer in microbial biocorrosion, *Curr Opin Electrochem.* 29 (2021) 100763, <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100763>
- [69] W. C. Lin, M. V. Coppi, D. R. Lovley, *Geobacter sulfur reducens* can grow with oxygen as a terminal electron acceptor, *Appl. Environ. Microbiol.* 70 (2004) 2525-2528.

- [70] R. K. Thauer, E. Stackebrandt, W. A. Hamilton, Energy metabolism and phylogenetic diversity of sulphate-reducing bacteria. In Sulphate-reducing bacteria: environmental and engineered systems, uredili L. L. Barton, W. A. Hamilton, Cambridge University Press, 2007, str. 1–37,
- [71] Y. Lekbach, Y. Dong, Z. Li, D. Xu, S. El Abed, Y. Yi, L. Li, S. Ibsouda Koraichi, T. Sun, F. Wang, Catechin hydrate as an eco-friendly biocorrosion inhibitor for 304L stainless steel with dual-action antibacterial properties against *Pseudomonas aeruginosa* biofilm, *Corr. Sci.*, 157 (2019) 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.05.021>
- [72] MA Javed, PR Stoddart, SA Wade, Corrosion of carbon steel by sulphate reducing bacteria: Initial attachment and the role of ferrous ions. *Corros Sci*, 93 (2015) 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.006>
- [73] H. C. Flemming, The perfect slime. *Colloids Surf B*, 86 (2011) 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.04.025>
- [74] K. A. Mielko, S. J. Jabłoński, J. Milczewska, D. Sands, M. Łukaszewicz, P. Młynarz, Metabolomic studies of *Pseudomonas aeruginosa*. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 35 (2019) 178, <https://doi.org/10.1007/s11274-019-2739-1>
- [75] S. Banerjee, K. Batabyal, S. N. Joardar, D. P. Isore, S. Dey, I. Samanta, T. K. Samanta, S. Murmu, Detection and characterization of pathogenic *Pseudomonas aeruginosa* from bovine subclinical mastitis in West Bengal, India. *Vet. World*, 10 (2017) 738
- [76] B. Vujović, Ž. Rudić, I. Kljujev, D. Rajković, M. Božić, V Raičević, Potential of *Pseudomonas aeruginosa* environmental isolates for biofilm formation. *Zaštita Materijala*, 57 (2016) 449-454
- [77] N. D. Vejar, M. I. Azocar, L. A. Tamayo, E. Gonzalez, J.Pavez, M. Gulppi, J.H.Zagal, X. Zhou, F.Santibañez, G. E. Thompson, M. A. Paez. Antibiofouling Properties of Sol-Gel Type Polymers for Aluminium Alloys: Biocorrosion Protection Against *Pseudomonas Aeruginosa*. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 12062 – 12077
- [78] H. Li, C. Yang, E. Zhou, C. Yang, H. Feng, Z. Jiang, D. Xu, T. Gu, K. Yang, Microbiologically Influenced Corrosion Behavior of S32654 Super Austenitic Stainless Steel in the Presence of Marine *Pseudomonas aeruginosa* Biofilm. *J Mater Sci Technol*, 33 (2017) 1596-1603, <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jmst.2017.03.002>
- [79] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II. Dio*, Školska knjiga, 1995, str. 875-882, 1015-1036.
- [80] R. Domac, *Flora Hrvatske*, Školska knjiga d. d., 1994., str. 332-353.

- [81] A. R. Bilia, F. Santomauro, C. Sacco, M. C. Bergonzi, R. Donato, Essential oil of *Artemisia annua* L.: an extraordinary component with numerous antimicrobial properties. *Hindawi* 2014 (1992) 1-7
- [82] N. Hulina, Nova nalazišta i rasprostranjenost nekih rijetkih biljnih vrsta u flori Hrvatske. *Acta Bot. Croat.* 55 (1997) 41-51
- [83] M.S. Mueller, I.B. Karhagomba, H.M. Hirt, E. Wemakor, The Potential of *Artemisia Annu* L. as a Locally Produced Remedy for Malaria in the Tropics: Agricultural, Chemical and Clinical Aspects. *J. Ethnopharmacol.* 73 (2000) 487–493.
- [84] P.C.; Gupta, B. Dutta, D. Pant, P. Joshi, D.R. Lohar, In Vitro Antibacterial Activity of *Artemisia Annu* Linn. Growing in India. *Int. J. Green Pharm.* 3 (2009)
- [85] Y. Li, H. Huang, Y.-L. Wu, Qinghaosu, Artemisinin – a fantastic antimalarial drug from a traditional Chinese medicine *Clin. Chem.* 53 (2007) 183-256,
- [86] G. B. Balint, Artemisinin and its derivatives. An important new class of antimalarial agents *Pharmacol. Ther.* 90 (2001) 261–265.
- [87] SK Gupta, P. Singh, P. Bajpai, G. Ram. D. Singh, M. M. Gupta, D. C., Jain, S. P. Khanuja, S. Kumar, Morphogenetic variation for artemisinin and volatile oil in *Artemisia annua*. *Ind. Crop. Prod.*, 16 (2002) 217-224
- [88] P.J. Weathers, P.R. Arsenault, P.S. Covello, A. McMickle, K.H. Teoh, D.W. Reed, Artemisinin Production in *Artemisia Annu*: Studies in Planta and Results of a Novel Delivery Method for Treating Malaria and Other Neglected Diseases. *Phytochem. Rev.* 10 (2011) 173–183.
- [89] Y. Meng, N. Ma, H. Lyu, YK Wong, X. Zhang, Y Zhu, P. Gao, P. Sun, Y. Song, L. Lin, J. Wang, Recent pharmacological advances in the repurposing of artemisinin drugs. *Med. Res. Rev.*, 41 (2021) 3156-3181, DOI: 10.1002/med.21837
- [90] M.S. Nair, Y. Huang, D.A. Fidock, S.J. Polyak, J. Wagoner, M.J. Towler, P.J. Weathers, *Artemisia annua* L. extracts inhibit the in vitro replication of SARS-CoV-2 and two of its variants. *J. Ethnopharmacol.*, 274 (2021) 114016. doi:10.1016/j.jep.2021.114016
- [91] A.D. Fuzimoto, An overview of the anti-SARS-CoV-2 properties of *Artemisia annua*, its antiviral action, protein-associated mechanisms, and repurposing for COVID-19 treatment. *J. Integr. Med.* 19 (2021) 375-388 <https://doi.org/10.1016/j.joim.2021.07.003>
- [92] X. Zhang, Y. Zhao, L. Guo, Z. Qiu, L. Huang, X. Qu, Analysis of spatial distribution of artemisinin in *Artemisia annua* in China. *PLoS One*, 42 (2017) 4277–4281, doi: 10.1371/journal.pone.0183047.eCollection2017.

- [93] A. Septembre-Malaterre, ML Rakoto, C Marodon, Y. Bedoui, J. Nakab, E. Simon, L. Hoarau, S. Savriama, D. Strasberg, P. Guiraud, J. Selambarom, P. Gasque, *Artemisia annua*, a traditional plant brought to light. *International J. Mol. Sci.*, 21 (2020) 1- 34.
- [94] S.C., Gouveia, P.C. Castilho, *Artemisia Annua L.: Essential Oil and Acetone Extract Composition and Antioxidant Capacity*. *Ind. Crop. Prod.* 45 (2013) 170–181
- [95] AR Bilia, G. Flamini, F. Morgenni, B. Isacchi, F. F. Vincieri, GC-MS Analysis of the volatile constituents of essential oil and aromatic waters of *Artemisia annua L.* at different developmental stages. *Nat. Prod. Commun.* 2 (2008) 2075-2078.
- [96] C. Fu, P. Yu, M. Wang, F. Qiu, *Phytochemical Analysis and Geographic Assessment of Flavonoids, Coumarins and Sesquiterpenes in Artemisia Annua L. Based on HPLC-DAD Quantification and LC-ESI-QTOF-MS/MS Confirmation*. *Food Chem.* 312 (2020) 126070. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.126070>
- [97] J.-P. Lai, Y.H. Lim, J. Su, H.-M. Shen, C.N. Ong, *Identification and Characterization of Major Flavonoids and Caffeoylquinic Acids in Three Compositae Plants by LC/DAD-APCI/MS*. *J. Chromatogr. B* 848, (2007) 215–225., <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2006.10.028>
- [98] T. Carbonara, R. Pascalea, M-a Argentiera, P. Papadiab, F-P Fanizzib, L. Villanovac, P. Avatoa, *Phytochemical analysis of a herbal tea from Artemisia annua L.* *JPBA Open*, 62 (2012) 79-86, doi:10.1016/j.jpba.2012.01.015
- [99] I.S. Carvalho, T. Cavaco, M. Brodelius, *Phenolic Composition and Antioxidant Capacity of Six Artemisia Species*. *Ind. Crop. Prod.* 33 (2011) 382–388., <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.11.005>
- [100] H.A. Videla, *Prevention and control of biocorrosion*. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 49 (2002) 259-270.
- [101] W.J. Rhoads, A. Pruden, M.A. Edwards, *Interactive effects of corrosion, copper, and chloramines on Legionella and mycobacteria in hot water plumbing*. *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 7065-7075.
- [102] A.F. Widmer, *New developments in diagnosis and treatment of infection in orthopedic implants*. *Clin. Infect. Dis.* 33 (2001) S94-S106.
- [103] D.F. Aktas, K.R. Sorrell, K.E. Duncan, B. Wawrik, A.V. Callaghan, J.M. Suflita, *Anaerobic hydrocarbon biodegradation and biocorrosion of carbon steel in marine environments: the impact of different ultra low sulfur diesels and bioaugmentation*. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 118 (2017) 45-56.

- [104] A.F.F. Giacobone, S.A. Rodriguez, A.L. Burkart, R.A. Pizarro, Microbiological induced corrosion of AA 6061 nuclear alloy in highly diluted media by *Bacillus cereus* RE 10. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 65 (2011) 1161-1168.
- [105] X. Dai, H. Wang, L.K. Ju, G. Cheng, H. Cong, B.Z. Newby, Corrosion of aluminum alloy 2024 caused by *Aspergillus niger*. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 115 (2016,) 1-10.
- [106] X. Wang, R.E. Melchers, Corrosion of carbon steel in presence of mixed deposits under stagnant seawater conditions. *J. Loss Prev. Process. Ind.* 45 (2017) 29-42.
- [107] T. Wu, M. Yan, D. Zeng, J. Xu, C. Sun, C. Yu, W. Ke, Stress corrosion cracking of X80 steel in the presence of sulfate-reducing bacteria. *J. Mater. Sci. Technol.* 31 (2015) 413-422.
- [108] G.A. Jacobson, Corrosion at prudhoe bay: a lesson on the line. *Mater. Perform.* 4 (2007)
- [109] N.S. Manam, W.S.W. Harun, D.N.A. Shri, S.A.C. Ghani, T. Kurniawan, M.H. Ismail, M.H.I. Ibrahim, Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. *J. Alloy. Comp.* 701 (2017) 698-715.
- [110] E. Zhou, H. Li, C. Yang, J. Wang, D. Xu, D. Zhang, T. Gu, Accelerated corrosion of 2304 duplex stainless steel by marine *Pseudomonas aeruginosa* biofilm. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 127 (2018) 26–34
- [111] A. Fagerlund, S. Langsrud, E. Heir, M.I. Mikkelsen, T. Møretrø, Biofilm matrix composition affects the susceptibility of food associated staphylococci to cleaning and disinfection agents. *Front. Microbiol.* 7 (2016) 856
- [112] S.H. Oliveira, M.A.G.A. Lima, F.P. França, M.R.S. Vieira, P. Silva, S.L., Urtiga Filho, Control of microbiological corrosion on carbon steel with sodium hypochlorite and biopolymer. *Int. J. Biol. Macromol.* 88 (2016) 27-35.
- [113] D. Rubio, J.F. Casanueva, E. Nebot, Assessment of the antifouling effect of five different treatment strategies on a seawater cooling system. *Appl. Therm. Eng.* 85 (2015) 124–134
- [114] R.D. Miller, D.A. Koebel, Legionella Prevalence in cooling towers: association with specific biocide treatments. *ASHRAE Trans.* 112 (2006) 700–708
- [115] R. Jia, Y. Li, H.H. Al-Mahamedh, T. Gu, Enhanced biocide treatments with Damino acid mixtures against a biofilm consortium from a water cooling tower. *Front. Microbiol.* 8 (2017) 1538

- [116] F. Guan, J. Duan, X. Zhai, N. Wang, J. Zhang, D. Lu, B. Hou, Interaction between sulfate-reducing bacteria and aluminum alloys—Corrosion mechanisms of 5052 and Al-Zn-In-Cd aluminum alloys. *J Mater Sci Technol*, 36 (2020) 55-64 <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.009>
- [117] F. Guan, X. Zhai, J. Duan, J. Zhang, K. Li, B. Hou, Influence of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of 5052 aluminum alloy, *Surf. Coat.*, 316 (2017) 171–179 <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.057>
- [118] H. Liu, B. Zheng, D. Xu, C. Fu, Y. Luo, Effect of Sulfate-Reducing Bacteria and Iron-Oxidizing Bacteria on the Rate of Corrosion of an Aluminum Alloy in a Central Air-Conditioning Cooling Water System, *Ind. Eng. Chem.*, 53 (2014) 7840–7846, <dx.doi.org/10.1021/ie4033654>
- [119] F. Liu, J. Zhang, S. Zhang, W. Li, J. Duan, B. Hou, Effect of sulphate reducing bacteria on corrosion of Al–Zn–In–Sn sacrificial anodes in marine sediment, *Mat. and Corros.* 63 (2012) 431-437, DOI: 10.1002/maco.201005955
- [120] M. Leitz, F. Hilmar, Observation of low aluminum corrosion rates during biofilm formation, *Proc. SPIE*, 4616 (2002) 229-236 <https://doi.org/10.1117/12.463818>
- [121] R. Armon, J. Starosvetsky, M. Dancygier, D. Starosvetsky, Adsorption of flavobacterium breve and pseudomonas fluorescens p17 on different metals: Electrochemical polarization effect, *Biofouling*. 17:4 (2001) 289-301, DOI:10.1080/08927010109378489
- [122] N. D. Vejar, M. I. Azocar, L. A. Tamayo, E. Gonzalez, J.Pavez, M. Gulppi, J.H.Zagal, X. Zhou, F.Santibañez, G. E. Thompson, M. A. Paez. Antibiofouling Properties of Sol-Gel Type Polymers for Aluminium Alloys: Biocorrosion Protection Against Pseudomonas Aeruginosa, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013)12062–12077
- [123] E. A. González, N. Leiva, N. Vejar, M. Sancy, M. Gulppi, M.I. Azócar, G. Gomez,L. Tamayo, X. Zhou, G.E. Thompson, M.A. Páeza, Sol–gel coatings doped with encapsulated silvernanoparticles: inhibition of biocorrosion on2024-T3 aluminum alloy promoted by Pseudomonas aeruginosa, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 1809-1818, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.12.011>
- [124] I. Martinović, Z. Pilić, G. Zlatić, M. Barišić, S. Čelan, Corrosion Inhibition of Aluminium by Alchemilla vulgaris L. Extract in 3 % NaCl Solution, *Croat. Chem. Acta*, 94 (2021) 103-109, doi:10.5562/cca3858.

- [125] K. Khanari, M. Finšgar, M. Knez Hrnčić, U. Maver, Ž. Knez, B. Seiti, Green corrosion inhibitors for aluminium and its alloys: a review, *RSC Adv.* 7 (2017) 27299–27330, DOI:10.1039/c7ra03944a
- [126] S. Chaudhary, R.K. Tak, Natural corrosion inhibition and adsorption characteristics of tribulus terrestris plant extract on aluminium in hydrochloric acid environment, *Res. Appl. Chem.* 12 (2022) 2603-2617, doi:10.33263/BRIAC122.26032617.
- [127] A.G. Dickson, Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15K, *Deep-Sea Res.* 37(5) (1990) 755–766.
- [128] D. Peruč, I. Gobin, D. Broznić, M. Malenica Staver, B. Tićac, Influence of essential oil *Helichrysum italicum* (Roth) G. Don on the formation of non-tuberculous mycobacterial biofilm, *Med. Flum.* 54(3) (2018) 282–289.
- [129] Y. Lekbach, Z. Li, D. Xu, S. El Abed, Y. Dong, D. Liu, T. Gud, S.I. Koraichi, K. Yangc, F. Wang, *Salvia officinalis* extract mitigates the microbiologically influenced corrosion of 304L stainless steel by *Pseudomonas aeruginosa* biofilm, *Bioelectrochemistry*, 128 (2019) 193, <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2019.04.006>.
- [130] E. Khamis, The Effect of Temperature on the Acidic Dissolution of Steel in the Presence of Inhibitors, *Corrosion.* 46(6) (1990) 476–484, doi:10.5006/1.3585135
- [131] M. A. Al-Ghouti, D. A. Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J. Hazard. Mater*, 393 (2020) 122383. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122383
- [132] E. Khamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. EI-Ashry, Acid Corrosion Inhibition of Nickel by 2-(Triphenosporanylidene) Succinic Anhydride, *Corrosion.* 47(9) (1991) 677–686, doi:10.5006/1.3585307
- [133] Z. Pilić, I. Martinović, M. Pavlinović, G. Zlatić, Effect of *Helichrysum italicum* on the Electrochemical Corrosion Behaviour of Iron in Simulated Acid Rain Solution, *Croat. Chem. Acta.* 92 (2019) 79-86, <https://doi.org/10.5562/cca3451>
- [134] H. Li, E. Zhou, D. Zhang, D. Xu, J. Xia, C. Yang, H. Feng, Z. Jiang, Xiaogang Li, T. Gu, K., Microbiologically Influenced Corrosion of 2707 Hyper-Duplex Stainless Steel by Marine *Pseudomonas aeruginosa* Biofilm, *Scientific Reports.* 6 (2019) 1, DOI: 10.1038/srep20190
- [135] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc., 1995.
- [136] G. Zlatić, I. Martinović, Z. Pilić, I. Kodranov, J. Ciganović, V. Sokol, The effect of *Artemisia annua* L. extract on microbiologically influenced corrosion of A36 steel caused

- by *Pseudomonas aeruginosa*, *Bioelectrochemistry*. 152 (2023) 108447, <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2023.108447>
- [137] M. D. D. Ayagou, T. T. M. Tran, B. Tribollet, J. Kittel, E. Sutter, N. Ferrando, C. Mendibide, C. Duret-Thual, Electrochemical impedance spectroscopy of iron corrosion in H<sub>2</sub>S solutions, *Electrochim. Acta*, 282 (2018) 775, doi:10.1016/j.electacta.2018.06.052
- [138] L. Freire, M.A. Catarino, M.I. Godinho, M.J. Ferreira, M.G.S. Ferreira, A.M.P. Simões, M.F. Montemor, Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media, *Cem Concr Compos.* 34 (2012) 1075-1081.
- [139] P. Refait, A. Grolleau, M. Jeannin, C. Rémazeilles, R. Sabot, Corrosion of Carbon Steel in Marine Environments: Role of the Corrosion Product Layer, *Corros. Mater. Degrad.* 1 (2020) 198–218; doi:10.3390/cmd1010010
- [140] D. Hasenay, M. Šeruga, The growth kinetics and properties of potentiodynamically formed thin oxide films on aluminium in citric acid solutions, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 1001–1008. <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9339-8>
- [141] S. Gudić, J. Radošević, D. Krpan-Lisica, M. Kliškić, Anodic film growth on aluminium and Al–Sn alloys in borate buffer solutions, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 2515–2526. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00473-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00473-X)
- [142] M. Lv, M. Du, X. Li, Y. Yue, X. Chen, Mechanism of microbiologically influenced corrosion of X65 steel in seawater containing sulfate-reducing bacteria and iron-oxidizing bacteria, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 4066 <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.016>
- [143] M. M. Ayad, N. L. Torad, A. Abu El-Nasr, W. A. Amer, Study on catalytic efficiency of platinum and silver nanoparticles confined in nanosized channels of a 3-D mesostructured silica, *J. Porous Mater.* 28 (2021) 65, <https://doi.org/10.1007/s10934-020-00960-7>
- [144] Z. L. Liu, X. Wang, K. L. Yao, G. H. Du, Q. H. Lu, Z. H. Ding, J. Tao, Q. Ning, Synthesis of magnetite nanoparticles in W/O microemulsion, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 2633, DOI:10.1023/B:JMSE.0000020046.68106.22
- [145] T. Yue, X. Wu, Depressing Iron Mineral by Metallic-Starch Complex (MSC) in Reverse Flotation and Its Mechanism, *Minerals.* 8 (2018) 85, <https://doi.org/10.3390/min8030085>
- [146] F. Salimi, H. Rahimi, C. Karami, Removal of methylene blue from water solution by modified nanogoethite by Cu, *DESALIN*, 137 (2019) 334, DOI: 10.5004/dwt.2019.22922



- [147] M. K. Ghosh, G. E. Jai Poinern, T. B. Issa, P. Singh, Arsenic adsorption on goethite nanoparticles produced through hydrazine sulfate assisted synthesis method, *J. Chem. Eng.* 28 (2011) 1025, DOI: 10.1007/s11814-011-0137-y
- [148] H. Cui, W. Ren, P. Lin, Y. Liu, Structure control synthesis of iron oxide polymorph nanoparticles through an epoxide precipitation route, *J. Exp. Nanosci.* 8 (2013) 869, DOI: 10.1080/17458080.2011.61654
- [149] Z. Grubač, I. Škugor Rončević, M. Metikoš-Huković, R. Babić, M. Petravić, R. Peter, Surface Modification of Biodegradable Magnesium Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) C253, DOI 10.1149/2.047206jes
- [150] L. Longa-Avello, C. Pereyra-Zerpa, J. A. Casal-Ramos, P. Delvasto, Study of the calcination process of two limonitic iron ores between 250 °C and 950 °C, *Rev. Fac. Ing.* 26 (2017) 33, DOI: <http://doi.org/10.19053/01211129.v26.n45.2017.6053>
- [151] P. Mahalakshmi, S. Rajendran, G. Nandhini, S.C. Joycee, N. Vijaya, T. Umasankareswari, N. Renuga Devi, Inhibition of corrosion of mild steel in sea water by an aqueous extract of turmeric powder, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 9 (2020) 706-725, doi: 10.17675/2305-6894-2020-9-2-20
- [152] F. Zulkifli, N. Ali, M. S. M. Yusof, W. M. Khairul, R. Rahamathullah, M. I. N. Isa, W. B. Wan Nik, The Effect of Concentration of Lawsonia inermis as a Corrosion Inhibitor for Aluminum Alloy in Seawater, *Adv. Phys. Chem.* 2017 (2017) 1-12, <https://doi.org/10.1155/2017/8521623>
- [153] L. Li G. Li R. L. Smith Jr. H. Inomata, Microstructural Evolution and Magnetic Properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals Dispersed in Amorphous Silica, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3705–3714, <https://doi.org/10.1021/cm0004811>
- [154] F. Mata-Pérez, J. R. Martínez, A. L. Guerrero, G. Ortega-Zarzosa, New Way to Produce Magnetite Nanoparticles at Low Temperature, *Adv. Chem. Eng. Res.* 4 (2015) 48-55, doi:10.12783/acer.2015.0401.04
- [155] P. Refait, A.-M. Grolleau, M. Jeannin, C. Rémazeilles, R. Sabot, Corrosion of Carbon Steel in Marine Environments: Role of the Corrosion Product Layer, *Corros. Mater. Degrad.* 1 (2020) 198. <https://doi.org/10.3390/cmd1010010>
- [156] A. Vigneron, E. B. Alsop, B. Chambers, B. P. Lomans, I. M. Head, N. Tsesmetzis, Complementary microorganisms in highly corrosive biofilms from an offshore oil production facility. *Appl. Environ. Microbiol.* 82 (2016) 2545, doi:10.1128/AEM.03842-15.

- [157] R. Sachan, K. Singh, Y. Singh Negi, Study of Microbially Influenced Corrosion in the Presence of Iron-Oxidizing Bacteria (Strain DASEWM2), *J. Bio- Tribo-Corros*, 6 (2020) 109, <https://doi.org/10.1007/s40735-020-00409-z>
- [158] N. Wurzler, J. D. Schutter, R. Wagner, M. Dimper, D. Lützenkirchen-Hecht, O. Ozcan, Abundance of Fe(III) during cultivation affects the microbiologically influenced corrosion (MIC) behaviour of iron reducing bacteria *Shewanella putrefaciens*, *Corros. Sci.*, 174 (2020) 108855, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108855>
- [159] J. Huang, A. Jones, T.D. Waite, Y. Chen, X. Huang, K.M. Rosso, A. Kappler, M. Mansor, P.G. Tratnyek, H. Zhang, Fe(II) Redox Chemistry in the Environment, *Chem. Rev.* 121 (2021) 8161, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01286>
- [160] L. Engelhardt, T. Pöhl, S. Neugart, Interactions of Ascorbic Acid, 5-Caffeoylquinic Acid, and Quercetin-3-Rutinoside in the Presence and Absence of Iron during Thermal Processing and the Influence on Antioxidant Activity, *Molecules*, 26 (2021) 7698, <https://doi.org/10.3390/molecules26247698>
- [161] Ph. Refait, D.D. Nguyen, M. Jeannin, S. Sable, M. Langumier, R. Sabot, Electrochemical formation of green rusts in deaerated seawater-like solutions, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 6481, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.123>
- [162] Y. Hua, S. Xu, Y. Wang, W. Taleb, J. Sun, L. Zhang, R. Barker, A. Neville, The formation of FeCO<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on carbon steel and their protective capabilities against CO<sub>2</sub> corrosion at elevated temperature and pressure, *Corros. Sci.* 157 (2019) 392, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.06.016>
- [163] I. Martinović, Utjecaj kiselih kiša na oksidne filmove metala, Doktorska disertacija, Sveučilište u Mostaru, Fakultet prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanosti, Mostar, Bosna i Hercegovina, 2015., str. 32-167.
- [164] M. Kalinowska, J. Sienkiewicz-Gromiuk, G. Świdorski, A. Pietryczuk, A. Cudowski, W. Lewandowski, Zn(II) Complex of Plant Phenolic Chlorogenic Acid: Antioxidant, Antimicrobial and Structural Studies, *Materials*. 13 (2020) 3745, DOI: 10.3390/ma13173745
- [165] H. Li, E. Zhou, Y. Ren, D. Zhang, D. Xu, C. Yang, H. Feng, Z. Jiang, X. Li, T. Gu, K. Yang, Investigation of microbiologically influenced corrosion of the high nitrogen nickel-free stainless steel by *Pseudomonas aeruginosa*, *Corros. Sci.* 111 (2016), 811-821, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.06.017>
- [166] Y. Jin, Z. Li, E. Zhou, Y. Leckbach, D. Xu, S. Jiang, F. Wang, Sharing riboflavin as an electron shuttle enhances the corrosivity of a mixed consortium of *Shewanella*

oneidensis and *Bacillus licheniformis* against 316L stainless steel, *Electrochim. Acta.* 316 (2019) 93-104, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.094>

[167] G. Wranglen, *Introduction to corrosion and protection of metals*, Butler and Tanner, 1972., str. 32-164.

[168] M.S. Lim, K. Feng, X. Chen, N. Wu, A. Raman, J. Nightingale, E.S. Gawalt, D. Korakakis, L.A. Hornak, A.T. Timperman, Adsorption and desorption of stearic acid self-assembled monolayers on aluminum oxide, *Langmuir* 23 (2007) 2444–2452.

[169] G. Shustak, A.J. Domb, D. Mandler, Preparation and Characterization of n-Alkanoic Acid Self-Assembled Monolayers Adsorbed on 316L Stainless Steel, *Langmuir* 20, 2004, 7499–7506, <https://doi.org/10.1021/la036470z>

[170] L. G. Naso, M. Valcarcel, M. Roura-Ferrer, D. Kortazar, C. Salado, L. Lezama, T. Rojo, A. C. González-Baró, P. A.M. Williams, E. G. Ferrer, Promising antioxidant and anticancer (human breast cancer) oxidovanadium(IV) complex of chlorogenic acid. Synthesis, characterization and spectroscopic examination on the transport mechanism with bovine serum albumin, *J. Inorg. Biochem.* 135 (2014) 86–99. [doi:10.1016/j.jinorgbio.2014.02.013](https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.02.013)

## **7. DODATAK**

## Životopis

Gloria Zlatić, kći Vitomira i Dragice, rođena je 7. srpnja 1991. godine u Mostaru, Bosna i Hercegovina gdje je završila osnovno i srednjoškolsko obrazovanje. U 2013. godini je nakon završenog preddiplomskog studija Biologija i kemija na Fakultetu prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanosti (FPMOZ) u Mostaru izabrana za demonstratora na kolegiju Praktikum iz fizikalne kemije. Godine 2015. stječe zvanje magistra Biologije i kemije, te se 2016. god. zapošljava na studiju Kemija, FPMOZ, Sveučilište u Mostaru u znanstveno-nastavnom zvanju asistenta, gdje ostaje zaposlena do danas. Osim na matičnom fakultetu, nastavu izvodi na Agronomskom i prehrambeno-tehnološkom fakultetu, Fakultetu zdravstvenih studija te School of Medicine Sveučilišta u Mostaru. Tijekom znanstveno-nastavnog angažmana pomogla je organizirati i izvesti desetke edukativnih radionica za popularizaciju kemije i istraživanja. Prvu godinu poslijediplomskog doktorskog studija Kemija mediteranskog okoliša upisuje 2018. god. na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu.

Kao mladi istraživač aktivno je sudjelovala na 8 nacionalnih znanstveno-istraživačkih projekata te jednom međunarodnom projektu. Koautorica je 11 znanstvenih radova od kojih je 10 objavljeno u časopisima registriranim u *Current Contents*. Rezultate istraživačkog rada predstavljala je na 11 međunarodnih konferencija prilikom kojih je nagrađivana za usmena izlaganja. Dekan FPMOZ-a joj 2023. godine uručuje *Priznanje za znanstveni rad*.

### Znanstveni radovi u časopisima

1. V. Stanković, S. Đurđić, M. Ognjanović, **G. Zlatić**, D. Stanković, Triangle-Shaped Cerium Tungstate Nanoparticles Used to Modify Carbon Paste Electrode for Sensitive Hydroquinone Detection in Water Samples, *Sensors*, 24(2), 705 (2024)
2. I. Martinović, **G. Zlatić**, Z. Pilić, M. Šušak, F. Falak, Antioxidant Capacity and Corrosion Inhibition Efficiency of *Sambucus nigra* L. Extract, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 37(2), 79–87 (2023)
3. I. Martinović, Z. Pilić, **G. Zlatić**, V. Soldo, M. Šego, N-Acetyl cysteine and d-penicillamine as green corrosion inhibitors for copper in 3% NaCl, *Int. Journal of Electrochemical Science* 18(9), 100238 (2023)

4. **G. Zlatić**, I. Martinović, Z. Pilić, I. Kodranov, J. Ciganović, V. Sokol, The effect of *Artemisia annua* L. extract on microbiologically influenced corrosion of A36 steel caused by *Pseudomonas aeruginosa*, *Bioelectrochemistry* 152, 108447 (2023)
5. **G. Zlatić**, I. Martinović, Z. Pilić, A. Paut, I. Mitar, A. Prkić, D. Čulum, Green Inhibition of Corrosion of Aluminium Alloy 5083 by *Artemisia annua* L. Extract in Artificial Seawater. *Molecules*, 28(7), 2898 (2023)
6. **G. Zlatić**, A. Arapović, I. Martinović, A. Martinović Bevanda, P. Bošković, A. Prkić, A. Paut, T. Vukušić, Antioxidant Capacity of Herzegovinian Wildflowers Evaluated by UV–VIS and Cyclic Voltammetry Analysis, *Molecules* 27(17), 5466 (2022)
7. Martinović, Z. Pilić, **G. Zlatić**, M. Barišić, S. Čelan, Corrosion Inhibition of Aluminium by *Alchemilla vulgaris* L. Extract in 3 % NaCl Solution, *Croatica Chemica Acta* 94(2) (2021)
8. Martinović, **G. Zlatić**, Z. Pilić, L. Šušić, O. Kowalska, D. Petrović, F. Falak, Self Assembled Monolayers of Alkanethiol as Inhibitors against Copper Corrosion in Synthetic Acid Rain, *International Journal of Electrochemical Science* 14 (4), 4206 (2019)
9. Z. Pilić, I. Martinović, M. Pavlinović, **G. Zlatić**, Effect of *Helichrysum italicum* on the Electrochemical Corrosion Behaviour of Iron in Simulated Acid Rain Solution, *Croatica Chemica Acta* 92(1), 79 (2019)
10. Z. Pilić, I. Martinović, **G. Zlatić**, Electrochemical behavior of iron in simulated acid rain in presence of *Achillea millefolium* L., *International Journal of Electrochemical Science* 13, 5151 (2018)

#### Ostali znanstveni radovi

1. **G. Zlatić**, A. Arapović, I. Čule, S. Čelan, A. Martinović Bevanda, Health benefits of one cup of tea: comparative study of antioxidant capacity of tea infusions, Conference book, p. 1268-1280, International Asian Congress on Contemporary Sciences - VIII, Aksaray, Türkiye, organized by Aksaray University and IKSAD Institute, ISBN: 978-625-367-098-6

Priopćenja na znanstvenim skupovima:

1. **G. Zlatić** (izlaganje postera), Z. Pilić, I. Martinović, S. Čelan, Electrochemical Behaviour of Aluminium in Artificial Seawater in Presence of *Artemisia annua* L., Book of Abstracts, poster prezentacija na 5th International Congress of Chemists and Chemical Engineers of Bosnia and Herzegovina (ICCCEBiH), Sarajevo, Bosna i Hercegovina (2024)
2. **G. Zlatić** (izlaganje postera), I. Martinović, Z. Pilić, Adsorption Mechanism of Polyphenols Extracted from *Artemisia annua* L. on the Al 5083 Alloy Surface during Microbial Activity, Book of Abstracts, 5th International Congress of Chemists and Chemical Engineers of Bosnia and Herzegovina (ICCCEBiH), Sarajevo, BiH, Bosna i Hercegovina (2024)
3. **G. Zlatić** (izlaganje postera), I. Martinović, Z. Pilić, S. Gutić, Impact of biofilm formation on the electrochemical behaviour of marine grade steel, Book of Abstracts, 9th Regional Symposium on Electrochemistry - South-East Europe (RSE-SEE9), Novi Sad, Srbija, (2024)
4. **G. Zlatić** (usmeno izlaganje), I. Martinović, Z. Pilić, Inhibition of Microbiologically Influenced Corrosion of 304 Stainless Steel by *Artemisia annua* L. in Simulated Seawater, Book of Abstracts, 36th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Marine and environmental electrochemistry in the era of new technologies, Šibenik, Hrvatska (2024)
5. **G. Zlatić** (usmeno izlaganje), I. Martinović, V. Sokol, Impact of *Artemisia annua* L. on microbiologically influenced corrosion of steel in a simulated marine environment, Book of Abstract, 28TH Young Investigators' Seminar On Analytical Chemistry (YISAC), Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Serbia (2023)
6. **G. Zlatić** (usmeno izlaganje), A. Arapović, I. Čule, S. Čelan, A. Martinović, Health benefits of one cup of tea: comparative study of antioxidant capacity of tea infusions, Conference Book, International Asian Congress on Contemporary Sciences - VIII, Aksaray, Türkiye, organized by Aksaray University and IKSAD Institute (2023)
7. **G. Zlatić** (usmeno izlaganje), I. Martinović, Z. Pilić, S. Čelan, Protective ability of *Artemisia annua* L. against microbiologically influenced corrosion of aluminium alloy 5083 caused by *Pseudomonas aeruginosa* in artificial seawater, Book of Abstracts, Solutions in Chemistry, Sveti Martin na Muri, Croatia (2022)

8. **G. Zlatić** (izlaganje postera), I. Martinović, Z. Pilić, I. Kodranov, J. Ciganović: The influence of *Artemisia annua* L. extract on biocorrosion of 316L stainless steel caused by bacterium *Pseudomonas aeruginosa*, Book of Abstracts, 1st Central and Eastern European Conference on Physical Chemistry and Materials Science, Split, Croatia (2022)
9. **G. Zlatić** (izlaganje postera), I. Martinović, Z. Pilić, K. Skender-Doko, I. Kodranov: Microbiologically Influenced Corrosion of 304 Stainless Steel in Artificial Seawater, Book of Abstracts, 4th International Congress of Chemists and Chemical Engineers of Bosnia and Herzegovina, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina (2022)
10. Z. Pilić, I. Martinović, **G. Zlatić**: *Helichrysum italicum* as corrosion inhibitor, Knjiga sažetaka, 26. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera s međunarodnim sudjelovanjem, Šibenik, Hrvatska (2019)
11. **G. Zlatić** (izlaganje postera), Z. Pilić, I. Martinović: Impact of Immortelle on formation of oxide films on metals in acid rain, Book of Abstracts, 12th European Winter School On Physical Organic Chemistry, Bressanone, Italy (2018)
12. **G. Zlatić** (izlaganje postera), S. Čelan, M. Marić, M. Pehar, I. Zeljko: Water quality analysis of river flows in wider area of Mostar, Knjiga sažetaka, XII Susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, Hrvatska (2018)